

**Remoción de Nutrientes y
Contaminantes en Aguas
Industriales de Origen Vitivinícola
mediante Humedales Construidos
- Optimización del Proceso**

Trabajo realizado por:
Alai Santamaria

Dirigido por:
Dra. María Dolores Álvarez
Dr. Jordi Morató

Máster en:
Ingeniería Ambiental

Barcelona, 2017

Departamento de Ingeniería Química

TRABAJO FINAL DE MÁSTER

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por haberme llenado de tantas bendiciones y oportunidades y por brindarme fortaleza y consuelo a cada momento.

A Venezuela, por haber sido el país que me vio nacer, crecer, y convertirme en quién soy. Aunque esté lejos, mi corazón sigue perteneciendo a ti y sé que pronto volverás a ser libre. ¡¡¡ARRIBA VENEZUELA!!!

A mis aitas, por apoyarme en mi decisión de estudiar este máster aunque fuera lejos de casa, por siempre estar pendiente, aconsejarme y querer lo mejor para mí, por todo el apoyo y cariño, y por haberme ayudado a convertirme en la persona quien soy. Gracias por todo.

A mi hermana, por ser mi mejor amiga y compañera, por brindarme su apoyo en los momentos difíciles y por siempre saber cómo sacarme una sonrisa.

A mis aitonas y aitaits, por siempre estar pendiente y orgullosos de mí, sin importar las circunstancias.

A mis amigos del máster, por haber sido mi apoyo y mi familia de Barcelona. Por haberme acompañado, soportado y estimulado en los momentos de locura, stress y que sentía que no era capaz.

A la Universitat Politècnica de Catalunya, por haberme enseñado tantas cosas en el transcurso del máster y por haberme formado en el ámbito ambiental ayudándome a convertirme en la profesional que deseo ser.

A los Proyectos Europeos LIFE ECORKWASTE y LIFE REAGRITTECH, y a la Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la Universidad Politècnica de Catalunya, por proporcionarme parte de los datos y de la información requerida para realizar el TFM.

Al Dr. Jordi Morató y a Lorena Aguilar por haberme dado la oportunidad de trabajar con ellos, por haber contestado todas mis dudas y por haberme ayudado en todo lo que pudieron.

A la Dra. María Dolores Álvarez, por su tutela, dirección y consejos durante el desarrollo del TFM.

A María Elena Zeberio, por su tutoría especial y aguantarse mis episodios de stress.

Muchísimas gracias a todos de corazón. Sin ustedes no hubiera alcanzado este momento.

CONTENIDO

I. RESUMEN	1
II. INTRODUCCIÓN	3
III. OBJETIVO.....	6
1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	7
1.1 Aguas Residuales de la Industria Vitivinícola	7
1.1.1 Humedales Construidos	10
1.1.1.1 Materia Orgánica.....	14
1.1.1.2 Nitrógeno	15
1.1.1.3 Fósforo	17
1.1.1.4 Pesticidas	17
1.1.1.5 Metales Pesados.....	21
1.2 Generación de Residuos de Corcho	25
1.2.1 El Corcho como Material Granular	26
1.2.1.1 Proceso de Adsorción.....	27
1.2.1.2 Adsorción en el Corcho	30
1.3 Experiencias en Plantas Pilotos de Humedales Construidos	32
1.3.1 Experiencia en la Planta Piloto 1 (PP1)	33
1.3.1.1 Preparación del Agua Residual Sintética.....	35
1.3.1.2 Régimen de los Humedales.....	35
1.3.1.3 Toma de Muestras y Caracterización del Agua de Salida de los Humedales	35
1.3.2 Experiencia en la Planta Piloto 2 (PP2)	36
1.3.2.1 Preparación del Agua Residual Sintética.....	37
1.3.2.2 Régimen de los Humedales.....	38
1.3.2.3 Toma de Muestras y Caracterización del Agua de Salida de los Humedales	38
2 METODOLOGÍA	40
2.1 Cinética de Adsorción del Metalaxil en el Corcho	40
2.1.1 Determinación de la Longitud de Onda de Trabajo.....	40
2.1.2 Construcción de la Recta de Calibrado	40
2.1.3 Determinación Teórica del Porcentaje Máximo de Adsorción del Corcho	42
2.1.4 Estudio de la Interferencia Ocasionada por la Materia Orgánica que Libera el Corcho.....	42
2.1.5 Lavado del Corcho.....	43
2.1.5.1 Mediante Tiempos de Lavado.....	44

2.1.5.2	Mediante Ciclos de Lavado	45
2.1.6	Estudio de la Cinética de Adsorción del Metalaxil en el Corcho.....	45
2.2	Desempeño de los Humedales con Corcho para Eliminar Contaminantes Típicamente Encontrados en Aguas Residuales	46
2.3	Desempeño de los Humedales con Corcho para Eliminar Contaminantes de las Aguas Residuales de la Industria Vitivinícola.....	47
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
3.1	Estudios de la Adsorción del Metalaxil en el Corcho	48
3.1.1	Determinación de la Longitud de Onda de Trabajo.....	48
3.1.2	Construcción de la Recta de Calibrado	49
3.1.3	Determinación Teórica del Porcentaje Máximo de Adsorción del Corcho	51
3.1.3.1	Rodríguez-Cruz et al. (2007)	51
3.1.3.2	Krika et al. (2011).....	54
3.1.3.3	Sfaksi et al. (2014)	55
3.1.4	Estudio de la Interferencia Ocasionada por la Materia Orgánica que Libera el Corcho.....	56
3.1.5	Lavado del Corcho.....	57
3.1.5.1	Lavado del Corcho Mediante Tiempos de Lavado.....	57
3.1.5.2	Estudio de la Cinética de Adsorción del Metalaxil en el Corcho utilizando Corcho Parcialmente Lavado Mediante Tiempos de Lavado.....	58
3.1.5.3	Lavado del Corcho Mediante Ciclos de Lavado	61
3.2	Desempeño de los Humedales con Corcho como Material Granular para Eliminar Contaminantes Típicamente Encontrados en Aguas Residuales – Planta Piloto 1.....	65
3.2.1	Porcentaje de Eliminación	66
3.2.2	Evaluación de la Calidad de los Datos.....	68
3.2.3	Evaluación del Desempeño de los Humedales Construidos	71
3.2.3.1	Eliminación de la DQO	72
3.2.3.2	Eliminación de la DBO ₅	74
3.2.3.3	Eliminación del Amonio.....	74
3.2.3.4	Eliminación de los Nitratos	76
3.2.3.5	Eliminación del Nitrógeno Total	77
3.2.3.6	Eliminación del Fósforo Total.....	79
3.3	Desempeño de los Humedales con Corcho para Eliminar Contaminantes de las Aguas Residuales de la Industria Vitivinícola – Planta Piloto 2	81
3.3.1	Eliminación de la DQO.....	81
3.3.2	Eliminación de la DBO ₅	83
3.3.3	Eliminación de Amonio	87

3.3.4	Eliminación de los Nitratos	88
3.3.5	Eliminación del Nitrógeno Total	90
3.3.6	Eliminación del Fósforo Total	92
3.3.7	Eliminación del Metalaxil	95
3.3.8	Eliminación del Cobre	98
3.3.9	Eliminación del Níquel	100
4	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	104
5	FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	108
6	REFERENCIAS.....	109
	ANEXO A - DATOS DE LA PP1 PROPORCIONADOS.....	113
	ANEXO B - EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DE LOS DATOS DE LA PP1.....	117
	ANEXO C - DATOS DE LA PP2 PROPORCIONADOS.....	123

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Límites de Vertido Según la Legislación Española (Real Decreto 849/1986) y la Legislación Catalana (Decreto 130/2003)	8
Tabla 1.2. Caudal Dosificado en cada Campaña.....	35
Tabla 1.3. Kits e Instrumentos Utilizados para Determinar las Concentraciones de los Distintos Contaminantes.....	36
Tabla 2.1 Preparación de las Soluciones Utilizadas para Construir la Recta de Calibrado.....	41
Tabla 3.1. Absorbancia de las Soluciones de Metalaxil a Distinta Concentración	49
Tabla 3.2. Porcentaje Adsorbido en el Corcho según los Datos de Rodríguez-Cruz et al. (2007).....	53
Tabla 3.3. Masa Adsorbida Empírica según los Datos de Rodríguez-Cruz et al. (2007).....	53
Tabla 3.4. Masa Adsorbida Teórica según los Datos de Rodríguez-Cruz et al. (2007)	54
Tabla 3.5. Comparación entre la Masa Adsorbida Empírica y la Masa Adsorbida Teórica	54
Tabla 3.6. Absorbancia de las Soluciones del Lavado de Corcho Mediante Tiempos de Lavado.....	57
Tabla 3.7. Concentración de Metalaxil en Solución a Distintos Tiempos Usando Corcho Parcialmente Lavado Mediante Tiempos de Lavado – Agitación Mecánica	59
Tabla 3.8. Concentración de Metalaxil en Solución a Distintos Tiempos Usando Corcho Parcialmente Lavado Mediante Tiempos de Lavado – Mezclador Rotativo	60
Tabla 3.9. Absorbancias de las Soluciones del Lavado de Corcho Mediante Ciclos de Lavado.....	62
Tabla 3.10. Absorbancia Promedio de las Soluciones del Lavado de Corcho Mediante Ciclos de Lavado.....	63
Tabla 3.11. Absorbancia de las Soluciones de las Muestras que Utilizaron Corcho Lavado Mediante Ciclos de Lavado Luego de Ser Sometidas a Rotación por 24 Horas	65
Tabla 3.12. Porcentajes de Remoción de los Distintos Contaminantes Típicamente Presentes en Aguas Residuales Obtenidos Utilizando Humedales Construidos de Diferente Material Granular	67
Tabla 3.13. Evaluación de la Calidad de los Datos de los Nitratos	70
Tabla 3.14. Porcentaje de Remoción Promedio y Desviación Estándar de la DQO en Humedales Construidos que Utilizan Diferente Material Granular.....	72
Tabla 3.15. Porcentaje de Remoción Promedio y Desviación Estándar del Amonio en Humedales Construidos que Utilizan Diferente Material Granular	74
Tabla 3.16. Porcentaje de Remoción Promedio y Desviación Estándar de los Nitratos en Humedales Construidos que Utilizan Diferente Material Granular	76
Tabla 3.17. Porcentaje de Remoción Promedio y Desviación Estándar del Nitrógeno Total en Humedales Construidos que Utilizan Diferente Material Granular	78
Tabla 3.18. Porcentaje de Remoción Promedio y Desviación Estándar del Fósforo Total en Humedales Construidos que Utilizan Diferente Material Granular.....	79
Tabla 3.19. Porcentaje de Remoción de DQO Alcanzado en Humedales Construidos de Diferente Configuración (Horizontal y Vertical) que Utilizan Corcho como Material Granular	82
Tabla 3.20. Porcentaje de Remoción de DBO ₅ Alcanzado en Humedales Construidos de Diferente Configuración (Horizontal y Vertical) que Utilizan Corcho como Material Granular	83

Tabla 3.21. Porcentaje de Remoción de Amonio Alcanzado en Humedales Construidos de Diferente Configuración (Horizontal y Vertical) que Utilizan Corcho como Material Granular	87
Tabla 3.22. Porcentaje de Remoción de Nitratos Alcanzado en Humedales Construidos de Diferente Configuración (Horizontal y Vertical) que Utilizan Corcho como Material Granular	89
Tabla 3.23. Porcentaje de Remoción de Nitrógeno Total Alcanzado en Humedales Construidos de Diferente Configuración (Horizontal y Vertical) que Utilizan Corcho como Material Granular	91
Tabla 3.24. Porcentaje de Remoción de Fósforo Total Alcanzado en Humedales Construidos de Diferente Configuración (Horizontal y Vertical) que Utilizan Corcho como Material Granular	93
Tabla 3.25. Concentraciones de los Pesticidas Presentes en las Aguas Residuales de Codorníu	95
Tabla 3.26. Porcentaje de Remoción de Metalaxil Alcanzado en Humedales Construidos de Diferente Configuración (Horizontal y Vertical) que Utilizan Corcho como Material Granular	96
Tabla 3.27. Porcentaje de Remoción de Cobre Alcanzado en Humedales Construidos de Diferente Configuración (Horizontal y Vertical) que Utilizan Corcho como Material Granular	99
Tabla 3.28. Porcentaje de Remoción de Níquel Alcanzado en Humedales Construidos de Diferente Configuración (Horizontal y Vertical) que Utilizan Corcho como Material Granular	100
Tabla 3.29. Desempeño de los Humedales de Corcho para Eliminar Contaminantes de las Aguas Residuales de la Industria Vitivinícola en Base a su Configuración	102
Tabla A.1. Datos del Afluente de los Humedales de Corcho y Grava de la PP1- Proyecto LIFE REAGRITTECH	114
Tabla A.2. Datos del Efluente del Humedal de Corcho de la PP1-Proyecto LIFE REAGRITTECH	115
Tabla A.3. Datos del Efluente del Humedal de Grava de la PP1 – Proyecto LIFE REAGRITTECH	116
Tabla B.1. Evaluación de la Calidad de los Datos de la DQO	117
Tabla B.2. Evaluación de la Calidad de los Datos de la DBO ₅	118
Tabla B.3. Evaluación de la Calidad de los Datos del Amonio	119
Tabla B.4. Evaluación de la Calidad de los Datos de los Nitratos	120
Tabla B.5. Evaluación de la Calidad de los Datos del Nitrógeno Total.....	121
Tabla B.6. Evaluación de la Calidad de los Datos del Fósforo Total	122
Tabla C.1. Datos de DQO, DBO ₅ , Amonio, Nitratos, Nitrógeno Total y Fósforo Total de los Humedales de la PP2- Proyecto LIFE ECORKWASTE.....	123
Tabla C.2. Datos de Metalaxil de los Humedales de la PP2 – Proyecto LIFE ECORKWASTE	126
Tabla C.3. Datos de los Metales Pesados (Níquel y Cobre) de los Humedales de la PP2 – Proyecto LIFE ECORKWASTE	126

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I. Esquema de una Economía Circular	3
Figura 1.1. Humedal de Flujo Superficial	11
Figura 1.2. Humedal de Flujo Subsuperficial Horizontal.....	12
Figura 1.3. Humedal de Flujo Subsuperficial Vertical	12
Figura 1.4. Espectro y Recta de Calibrado del Metalaxil.....	19
Figura 1.5. Mecanismos de Remoción de los Distintos Contaminantes en Humedales Construidos.....	24
Figura 1.6. Alcornoque	25
Figura 1.7. Distribución del Alcornoque	25
Figura 1.8. Gráfica de Concentración de Solutos en la Solución vs Tiempo.....	28
Figura 1.9. Ubicación de las Plantas Pilotos	33
Figura 1.10. Esquema de la Planta Piloto 1	33
Figura 1.11. Esquema del Humedal Vertical de Corcho.....	34
Figura 1.12. Esquema del Humedal Vertical de Grava.....	34
Figura 1.13. Tubos Falcón Utilizados para Tomar las Muestras.....	36
Figura 1.14. Esquema de la Planta Piloto 2	37
Figura 2.1. Soluciones de Metalaxil Preparadas a Diferentes Concentraciones	41
Figura 2.2. Construcción de una Recta mediante Mínimos Cuadrados	42
Figura 2.3. Corcho Utilizado para Realizar las Distintas Pruebas Experimentales	43
Figura 2.4. Agitación del Corcho para Estudiar la Interferencia Ocasionada por la Materia Orgánica que Libera	43
Figura 2.5. Limpieza del Corcho Durante 48 Horas de Lavado	44
Figura 2.6. Limpieza del Corcho Mediante Ciclos de Lavado	45
Figura 2.7. Estudio de la Cinética de Adsorción del Metalaxil en el Corcho: Muestra Control y Muestra de Metalaxil.....	46
Figura 3.1. Espectro de la Solución de Metalaxil.....	48
Figura 3.2. Detección de la Longitud de Onda de Trabajo.....	49
Figura 3.3. Representación de la Absorbancia de las Soluciones de Metalaxil a Distintas Concentraciones	50
Figura 3.4. Recta de Calibrado del Metalaxil	50
Figura 3.5. Isoterma de Adsorción del Metalaxil en Distintos Tipos de Madera.....	52
Figura 3.6. Identificación de la Cantidad de Metalaxil en Solución en el Equilibrio	52
Figura 3.7. Efecto del Tiempo de Contacto en la Adsorción de Iones de Cadmio en el Corcho	55
Figura 3.8. Absorbancia de las Soluciones del Lavado de Corcho Mediante Tiempos de Lavado.....	57
Figura 3.9. Pruebas de Cinética de Adsorción Utilizando un Mezclador Rotativo	60

Figura 3.10. Absorbancia Promedio de las Soluciones del Lavado de Corcho Mediante Ciclos de Lavado	63
Figura 3.11. Muestras de Agua Obtenidas Durante el Lavado del Corcho Mediante Ciclos de Lavado....	64
Figura 3.12. Absorbancia de las Soluciones del Lavado de Corcho Mediante Ciclos de Lavado a partir del Lavado N°15	64
Figura 3.13. Porcentaje de Remoción de DQO Alcanzado en Humedales Construidos que Utilizan Diferente Material Granular	73
Figura 3.14. Porcentaje de Remoción de Amonio Alcanzado en Humedales Construidos que Utilizan Diferente Material Granular	75
Figura 3.15. Porcentaje de Remoción de Nitratos Alcanzado en Humedales Construidos que Utilizan Diferente Material Granular	76
Figura 3.16. Porcentaje de Remoción de Nitrógeno Total Alcanzado en Humedales Construidos que Utilizan Diferente Material Granular	78
Figura 3.17. Porcentaje de Remoción de Fósforo Total Alcanzado en Humedales Construidos que Utilizan Diferente Material Granular	80
Figura 3.18. Porcentaje de Remoción de DQO Alcanzado en Humedales Construidos de Diferente Configuración (Horizontal y Vertical) que Utilizan Corcho como Material Granular	82
Figura 3.19. Porcentaje de Remoción de DBO ₅ Alcanzado en Humedales Construidos de Diferente Configuración (Horizontal y Vertical) que Utilizan Corcho como Material Granular	84
Figura 3.20. Concentraciones a la Entrada y a la Salida del Humedal Vertical Instalado en la Empresa Codorníu (Muestreo de Junio)	85
Figura 3.21. Concentraciones a la Entrada y a la Salida del Humedal Vertical Instalado en la Empresa Codorníu (Muestreo de Julio)	85
Figura 3.22. Porcentaje de Remoción de Amonio Alcanzado en Humedales Construidos de Diferente Configuración (Horizontal y Vertical) que Utilizan Corcho como Material Granular	87
Figura 3.23. Porcentaje de Remoción de Nitratos Alcanzado en Humedales Construidos de Diferente Configuración (Horizontal y Vertical) que Utilizan Corcho como Material Granular	89
Figura 3.24. Porcentaje de Remoción de Nitrógeno Total Alcanzado en Humedales Construidos de Diferente Configuración (Horizontal y Vertical) que Utilizan Corcho como Material Granular	91
Figura 3.25. Porcentaje de Remoción de Fósforo Total Alcanzado en Humedales Construidos de Diferente Configuración (Horizontal y Vertical) que Utilizan Corcho como Material Granular	93
Figura 3.26. Porcentaje de Remoción de Metalaxil Alcanzado en Humedales Construidos de Diferente Configuración (Horizontal y Vertical) que Utilizan Corcho como Material Granular	97
Figura 3.27. Porcentaje de Remoción de Cobre Alcanzado en Humedales Construidos de Diferente Configuración (Horizontal y Vertical) que Utilizan Corcho como Material Granular	99
Figura 3.28. Porcentaje de Remoción de Níquel Alcanzado en Humedales Construidos de Diferente Configuración (Horizontal y Vertical) que Utilizan Corcho como Material Granular	101
Figura C.1. Datos de Metalaxil de los Humedales de la PP2 – Proyecto LIFE ECORKWASTE.....	124
Figura C.2. Datos de los Metales Pesados (Níquel y Cobre) de los Humedales de la PP2 – Proyecto LIFE ECORKWASTE.....	125

LISTA DE ABREVIATURAS

AGV	Ácidos Grasos Volátiles
Apcor	Asociación Portuguesa de Corcho
ARS	Depósito de Agua Residual
CG	Cromatografía Gas
CTM	Centro Tecnológico de Manresa
DA	Depósito de Alimentación
DBO	Demanda Biológica de Oxígeno
De	Tanque de Distribución
DQO	Demanda Química de Oxígeno
Ds	Tanque de Depósito
EFS	Extracción en Fase Sólida
EPA	Agencia de Protección del Medio Ambiente
HPLC	Cromatografía Líquida de Alta Presión
ICSuro	Instituto Catalán del Suro
IPCT	Instituto Politécnico del Campus de Terrassa
LLE	Extracción Líquido-Líquido
MS	Espectrometría de Masa
PAO	Proceso de Oxidación Avanzada
PP1	Planta Piloto 1
PP2	Planta Piloto 2
PT	Tanque de Alimentación
TFM	Trabajo Final de Máster
UNESCO	Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura
UPC	Universidad Politécnica de Cataluña
UV	Ultravioleta
UV-V	Ultravioleta-Visible

I. RESUMEN

Algunos de los impactos ambientales más importantes de la industria vitivinícola son la generación de aguas residuales y la generación de residuos de corcho. Por esta razón, en este trabajo se buscó evaluar el desempeño del corcho como material granular de sistemas de humedales construidos para eliminar contaminantes de las aguas residuales de la industria vitivinícola. Para ello, se intentó determinar la cinética de adsorción del fungicida metalaxil en el corcho empleando un método espectrofotométrico UV-V, como método de determinación del metalaxil. Previamente resultó necesario poner a punto dicho método, mediante la determinación de la longitud de onda de trabajo y la recta de calibrado. Adicionalmente, para intentar eliminar la interferencia generada por la materia orgánica que libera el corcho, se realizaron ensayos de lavado del mismo, tanto por tiempos de lavado como por ciclos de lavado. También se realizó un análisis de los datos obtenidos por investigadores de la Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la UPC, bajo el marco de proyectos Europeos LIFE. Para obtener estos datos, ellos realizaron ensayos en dos plantas pilotos: PP1 (LIFE REAGRITTECH) - Sistema conformado por dos humedales verticales, uno relleno de grava y otro de corcho, para determinar si el humedal de corcho era capaz de eliminar contaminantes típicamente encontrados en las aguas residuales (materia orgánica y nutrientes) y PP2 (LIFE ECORKWASTE) - Sistema conformado por un humedal vertical y uno horizontal, que utilizan corcho como soporte, para evaluar su desempeño para tratar aguas residuales de la industria vitivinícola. Respecto a los estudios de cinética de adsorción del metalaxil sobre corcho se concluyó que el uso de un método espectrofotométrico UV-V no resulta adecuado para la determinación de las concentraciones de metalaxil cuando se trabaja con un adsorbente que libera materia orgánica. Por esto mismo, no fue posible llevar a cabo los estudios de cinética de adsorción. Sin embargo, debido a que se obtuvo una recta de calibrado adecuada sí podría ser utilizado como un método económico y sencillo de determinación de metalaxil, si las concentraciones del mismo se encuentran por encima de los 2 mg/l y si no se trabaja con un adsorbente que libere materia orgánica. En cuanto al análisis de datos de la PP1, en general hubo una insuficiencia de mediciones, por lo cual no fue posible verificar de forma estadística, la calidad de los mismos. Aun así, fue posible concluir que los humedales que utilizan corcho como material granular funcionan a un nivel similar que los humedales de grava, por lo cual, podrían emplearse para eliminar contaminantes típicamente encontrados en aguas residuales. Adicionalmente, a partir del análisis de los datos de la PP2, fue posible evidenciar que tanto los humedales verticales de corcho, como los horizontales, pueden emplearse para tratar las aguas residuales vitivinícolas. Debido a estos resultados, se concluyó que los humedales construidos que utilizan corcho como material granular pueden utilizarse para eliminar los contaminantes de las aguas residuales de la industria vitivinícola, lo cual resulta beneficioso para este tipo de empresas porque implica que mediante el empleo de estos sistemas podrían introducirse a una economía circular.

I. ABSTRACT

Some of the most important environmental impacts of the wine industry are the production of wastewaters, and of cork residues. For this reason, the purpose of this project was to evaluate the performance of constructed wetlands that use cork as granular material, to eliminate the contaminants present in wastewaters from wine industries. To accomplish this, adsorption kinetic studies of the fungicide metalaxyl on the cork, applying an UV-V spectrophotometric method, as the metalaxyl determination method, were attempted. Before this studies could be carried out, it was necessary to tune the method by establishing the work wavelength and calibration line. In addition to this, to try to eliminate the interference caused by the organic matter that is released by the cork, washing cork tests, by washing times as well as by washing cycles, were performed. An analysis of data obtained by researchers from the UNESCO Chair on Sustainability of the UPC, under the framework of European LIFE projects, was also conducted. To obtain this data, they carried out tests in two pilot plants: PP1 (LIFE REAGRITTECH) - Two vertical constructed wetlands, one filled with cork and the other with gravel, to determine if the cork wetland was capable of eliminating contaminants typically found in wastewaters (organic matter and nutrients) and PP2 (LIFE ECORKWASTE) - One vertical wetland and one horizontal wetland, both filled with cork, to evaluate their performance to treat wastewaters from the wine industry. Regarding the adsorption kinetic studies of metalaxyl on the cork, it was concluded that the application of a UV-V spectrophotometric method, was not appropriate to determine metalaxyl concentrations when an adsorbent that releases organic matter is used. Due to this, it wasn't possible to conduct the adsorption kinetic studies. However, because an adequate calibration line was determined, it was possible to conclude that it is a simple and economic method that could be applied if the metalaxil concentrations are over 2 mg/l and if the adsorbent used doesn't release organic matter. Concerning the PP1's data analysis, in general there was an insufficiency of measurements, which is why it wasn't possible to verify their quality by statistical calculations. Nevertheless, it was possible to conclude that wetlands that use cork as granular material work in a similar level than gravel wetlands, for which they could be used to eliminate contaminants that are typically found in wastewaters. Additionally, in regards to the PP2's data analysis, it was possible to notice that vertical cork wetlands, as well as horizontal cork wetlands, can be applied to treat wastewaters from the wine industry. Due to all of this results, it was possible to conclude that cork constructed wetlands can be used to eliminate the contaminants present in wastewaters from wine industries, which is a great benefit for this type of industries because it implies that through the application of this systems they can be introduced into a circular economy.

II. INTRODUCCIÓN

Actualmente existe una problemática muy grave asociada a la generación y acumulación de desechos sólidos. Algunas razones que ocasionan esta problemática son el rápido crecimiento poblacional y el sistema económico actual, el cual se basa en una **economía lineal**, la cual consiste en extraer para desechar (Economía Circular, 2017; Fundación Ellen MacArthur, 2014; Rosell, 2017). Este tipo de economía provoca que en Europa cada año se generen alrededor de 6 toneladas de residuos por persona, de los cuales casi la mitad terminan en vertederos (Economía Circular, 2017).

Una manera de combatir esta problemática es sustituyendo la economía lineal, por una **economía circular**, cuyo objetivo es que el valor de los productos, los materiales y los recursos (agua, energía, etc.) se mantenga en la economía durante el mayor tiempo posible. Para ello, los residuos y los subproductos que se generan al final de la vida de los productos, entran de nuevo en el ciclo de producción como materias primas secundarias (Figura I). De esta manera se reduce al mínimo el consumo de energía, la generación de residuos y la explotación y el uso de los recursos (Economía Circular, 2017).

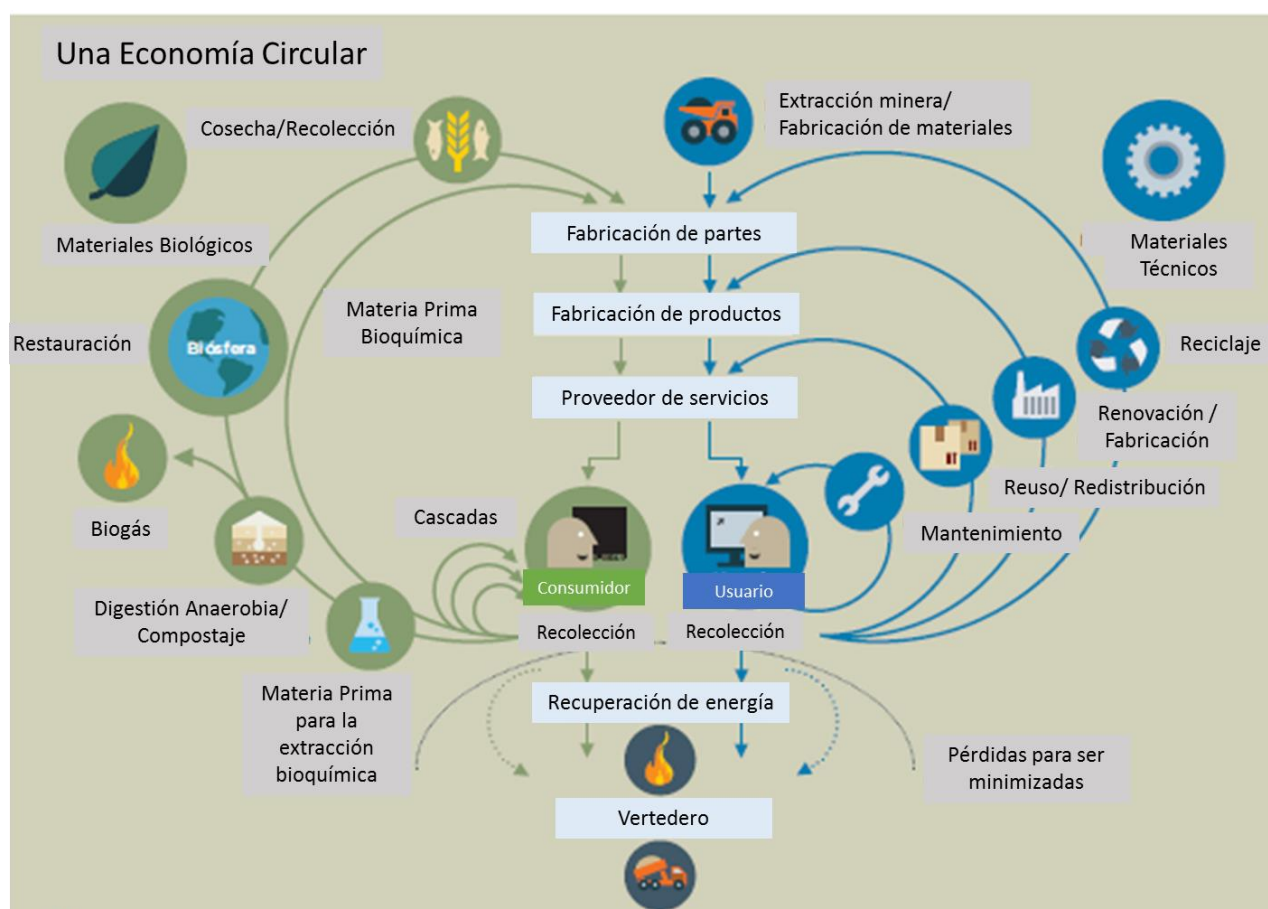


Figura I. Esquema de una Economía Circular (Fuente: Fundación Ellen MacArthur, 2014)

Aproximadamente el 50% de la producción mundial del vino se concentra entre Francia, Italia y España (OEMV, 2014). Durante la elaboración del mismo, se generan grandes cantidades de aguas residuales cuya característica principal es su elevada carga contaminante, lo cual obliga a que deban ser sometidas a un tratamiento, de manera de cumplir con los valores límites de vertido establecidos por la legislación, antes de poder ser vertidas (Condorchem Envitech, 2016).

Adicionalmente, la producción de vino está muy ligada a la industria productora de corcho. En España se producen alrededor de 78 mil toneladas de corcho (ASECOR, n.d.-a) y se estima que en el proceso industrial de transformación del mismo se genera una cantidad importante de desperdicios que representan como mínimo un 5% de la producción total, lo que equivale a aproximadamente 3.900 toneladas anuales de residuos de corcho (Ortega et al., 1993).

Si estos residuos de corcho no son reciclados o aprovechados en otras aplicaciones, terminan en los vertederos aumentando el problema de la acumulación de desechos. Por esta razón, de manera de ayudar a solventar esta situación, actualmente existen diversas iniciativas que buscan darle un nuevo uso a este tipo de residuos:

- **Apcor-Asociación Portuguesa de Corcho (Portugal):** Es una empresa portuguesa que posee un programa de reciclaje de corcho, el cual consiste en la producción de calor mediante la incineración de las sobras de producción de tapones, y los tapones de desecho, para posteriormente aprovecharlo en los procesos de calentamiento de la industria del cuero (Méndez & Silva, 2009).
- **Amorim Cork Composites (Portugal):** Es una de las principales productoras mundiales de corcho y fue la primera empresa del mundo que agregó una fábrica de reciclaje de residuos de corcho entre sus instalaciones. La planta transforma los restos de los corchos de las botellas en productos como aglomerados para aislamientos y material para aeronáutica (Méndez & Silva, 2009).
- **Mindeixalleries Urbanes Blipvert (España):** Los tapones de corcho reciclados, así como otros residuos de corcho, se incorporan directamente en la fabricación de granulados de corcho (Méndez & Silva, 2009).
- **Yemm & Hart (Estados Unidos):** Empresa que se dedica a la fabricación y al desarrollo de materiales de construcción en base a productos reciclados. Uno de los productos que está desarrollando actualmente es una baldosa para recubrimiento de pisos hecha de corcho reciclado (Méndez & Silva, 2009).
- **LIFE ECORKWASTE (Proyecto Europeo):** Investigadores liderados por la Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la Universidad Politécnica de Catalunya (UPC), están trabajando en un proyecto que consiste en prevenir, reutilizar y valorizar los residuos de corcho, mediante su uso como sustrato para generar syngas mediante un proceso de gasificación, aprovechando su alto

poder calorífico. De esta manera, se genera una fuente de energía térmica limpia y se reduce el consumo energético en la industria del corcho (LIFE14, 2015).

Otra alternativa para valorizar este tipo de residuo, es el aprovechar su capacidad de adsorción utilizándolo como biosorbente (material biológico que actúa como adsorbente) para eliminar compuestos difícilmente biodegradables que estén presentes en las aguas residuales. Adicionalmente, éstos resultan un soporte adecuado para el crecimiento de poblaciones bacterianas, las cuales ayudan a eliminar contaminantes típicos de las aguas residuales como materia orgánica (DQO y DBO) y nutrientes (fósforo y nitrógeno), ya que liberan materia orgánica, la cual promueve el crecimiento y desarrollo de las mismas. Teniendo estos aspectos en cuenta se podría inferir que los residuos de corcho también podrían emplearse como material granular en sistemas de humedales construidos para tratar aguas residuales. Por esta razón, investigadores liderados por la Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la Universidad Politécnica de Catalunya (UPC), están trabajando en algunos proyectos que se centran en la evaluación de este tipo de sistemas:

- Con el **Proyecto Europeo LIFE REAGRITECH**, se está evaluando el comportamiento de un sistema que combina humedales de corcho con franjas de protección, para eliminar la contaminación química derivada de los fertilizantes utilizados en la agricultura (Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la UPC, n.d.).
- Con el **Proyecto Europeo LIFE ECORKWASTE**, además de estudiar el uso de los residuos de corcho como sustrato para generar syngas, también se está estudiando el uso potencial de los mismos como material granular en humedales construidos para tratar aguas residuales de la industria vitivinícola. De esta manera, se evita que los residuos del corcho vayan al vertedero, se emplea un adsorbente económico y ambientalmente amigable, se mejora la calidad de los efluentes y se disminuye el consumo de agua en la industria vitivinícola. Adicionalmente, y muy importante, se introduce a este tipo de industria dentro de una economía circular (LIFE14, 2015).

Para poder evaluar el desempeño de humedales construidos, que utilizan corcho como material granular, para remover contaminantes presentes en las aguas residuales propias de las empresas vitivinícolas, primero habría que establecer y estudiar si el corcho podría emplearse para eliminar los contaminantes que típicamente se encuentran en el agua residual, como la materia orgánica y los nutrientes, y compararlo con los desempeños que se logran utilizando grava, que es el material granular comúnmente empleado en los humedales. Una vez determinado esto, se podría evaluar cómo se comportarían estos sistemas tratando aguas residuales vitivinícolas, las cuales presentan contaminantes específicos, como trazas de pesticidas y metales pesados. Adicionalmente, como el metalaxil es uno de los fungicidas más utilizados para impedir el crecimiento o eliminar los hongos y mojos que son perjudiciales para las plantaciones de la uva, también resultaría de interés realizar estudios de adsorción del mismo en el corcho.

III. OBJETIVO

En base a lo expuesto en el apartado anterior, este TFM tiene como **objetivo general**:

- Evaluar el desempeño del corcho como material granular de sistemas de humedales construidos para eliminar contaminantes de las aguas residuales de la industria vitivinícola.

Los **objetivos específicos** planteados para poder alcanzar el objetivo general, fueron los siguientes:

- Estudiar la cinética de adsorción del fungicida metalaxil en el corcho.
- Determinar, en contraposición a la grava, si el corcho puede ser utilizado como material granular en sistemas de humedales construidos para eliminar contaminantes típicamente encontrados en aguas residuales.
- Evaluar el desempeño de sistemas de humedales construidos verticales y horizontales que utilizan corcho como material granular, para eliminar contaminantes de las aguas residuales de la industria vitivinícola.

1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En España la producción media de vino se sitúa entre 3.700 y 3.800 millones de litros, lo que supone aproximadamente el 15% de la producción mundial total (Escuela Organización Industrial, 2008). Como toda industria, las distintas actividades de la industria vitivinícola generan un impacto ambiental el cual debe buscar disminuirse por medio de diferentes medidas. Algunos de los impactos ambientales más importantes de este tipo de industria son:

- Generación de aguas residuales
- Generación de residuos de corcho

Algunas medidas que podrían llevarse a cabo para disminuir estos impactos son:

- Tratamiento de las aguas residuales previo a su vertido, mediante sistemas de humedales construidos.
- Aprovechamiento de los residuos de corcho como medio granular de los sistemas de humedales construidos.

A continuación se explicaran en detalle estos aspectos.

1.1 Aguas Residuales de la Industria Vitivinícola

Las industrias vitivinícolas presentan una fuerte dependencia del agua. En función de distintos factores, como la producción, los métodos de limpieza, el tamaño de la instalación y el coste, el consumo de agua de estas empresas oscila desde 1 a 6 litros de agua por litro de vino elaborado. Por el hecho de que requieren mantener unos estándares higiénicos y sanitarios muy exigentes, el 90 % de este consumo se destina a las operaciones de limpieza de las instalaciones y de los distintos reservorios, equipos, y elementos que están en contacto con la materia prima o con los productos que se van obteniendo en las diversas fases de la producción (depósitos, tolvas, prensas, tuberías, filtros, camiones, bombas, etc.) (Condorchem Envitech, 2016; Escuela Organización Industrial, 2008).

La composición de las aguas residuales que se generan, se debe a los propios componentes de la uva, del mosto, del vino, a los productos que se añaden y a los residuos que se generan en los diversos procesos (Escuela Organización Industrial, 2008). En general, contienen una carga orgánica elevada (aportada por etanol, ácidos orgánicos y/o azúcares), un pH de carácter ácido (entre 4,5 y 5,5), concentraciones bajas de nutrientes (nitrógeno y fósforo), concentraciones moderadas de sólidos en suspensión (semillas, hollejos, tierra, levaduras, etc.), compuestos como polifenoles, y tartratos, y debido al control de plagas al cual se somete el cultivo de la vid, posibles trazas de metales y pesticidas, especialmente durante la época de recogida de la uva (vendimia). La mayoría de los compuestos, excepto los polifenoles, los metales y los

pesticidas, son fácilmente biodegradables (Condorchem Envitech, 2016; Escuela Organización Industrial, 2008; Sinergia, n.d.).

Una particularidad importante de este tipo de vertidos es que su producción y características varían considerablemente en función de la época del año, de la operación que los genera, del tipo de vinificación, de los equipos empleados y del mayor o menor aprovechamiento de los subproductos (Condorchem Envitech, 2016; Sinergia, n.d.). Adicionalmente, estas aguas residuales se caracterizan por su discontinuidad, ya que la mayoría de los procesos efectuados son de carácter discontinuo (Condorchem Envitech, 2016).

Por estas razones, la generación de aguas residuales en la industria vitivinícola es el aspecto ambiental más significativo de la actividad de estas empresas, ya que producen elevados volúmenes de las mismas con altas cargas contaminantes, las cuales además están sometidas a la estacionalidad y a una amplia variabilidad, tanto en caudal como en composición (AguasIndustriales, 2014; Condorchem Envitech, 2016).

Existen legislaciones que establecen los límites de vertido permitidos para los diferentes contaminantes que pueden estar presentes en las aguas residuales. Los valores de los contaminantes que resultan de interés para el desarrollo de este TFM, se encuentran expuestos en la Tabla 1.1. Es importante resaltar, que en la legislación española (Real Decreto 849/1986) los valores límites están definidos para vertidos a aguas continentales, mientras que los de la legislación catalana (Decreto 130/2003) se refieren a vertidos a depuradora municipal.

Tabla 1.1. Límites de Vertido Según la Legislación Española (Real Decreto 849/1986) y la Legislación Catalana (Decreto 130/2003) (Fuente: Elaboración Propia, 2017)

Parámetro	Valor Límite par Vertido	
	Legislación Española - Real Decreto 849/1986: Vertido a Aguas Continentales ⁽¹⁾⁽²⁾	Legislación Catalana - Decreto 130/2003: Vertido a Depuradora Municipal ⁽³⁾
DQO	200 mg/l	1.500 mg/l
DBO₅	60 mg/l	750 mg/l
Amonio	-	60 mgNH ₄ ⁺ /l
Nitratos	-	100 mgNO ₃ ⁻ /l
Nitrógeno Total	-	-
Fósforo Total	20 mg/l	50 mg/l
Plaguicidas Totales	0,05 mg/l	0,10 mg/l
Cobre	0,5 mg/l	3 mg/l
Níquel	3 mg/l	5 mg/l

Nota (1): En esta legislación (Real Decreto 849/1986) las distintas actividades son clasificadas en tres clases: 1, 2 y 3. De acuerdo, a la clasificación otorgada, los límites que deben cumplir sus vertidos son más o menos exigentes. Para el caso de la industria vitivinícola, ésta es clasificada como una actividad de “Clase 2”, por lo cual los valores reportados en la tabla corresponden a los límites establecidos para las actividades de esta clase.

Nota (2): Fuente: Ministerio de Obras Públicas y Urbanismo, 1986

Nota (3): Fuente: Departamento de Medio Ambiente, 2003

Debido a su naturaleza, las aguas residuales vitivinícolas no cumplen con estos valores límites, por lo cual no pueden ser vertidas directamente, sino que deben tratarse previamente para alcanzar concentraciones adecuadas de cada contaminante y así disminuir significativamente el impacto ambiental que podrían ocasionar (Condorchem Envitech, 2016).

Para depurar las aguas residuales de la industria vitivinícola, éstas usualmente son sometidas a los siguientes etapas (Condorchem Envitech, 2016; Escuela Organización Industrial, 2008; Sinergia, n.d.):

- **Homogenización:** Unidad en la cual se amortizan los picos de caudal, de las concentraciones de los contaminantes y de pH, para así mejorar la efectividad de los procesos posteriores.
- **Pretratamiento:** Unidades que tienen como objetivo eliminar todos aquellos elementos que por su naturaleza o tamaño pueden perjudicar los tratamientos posteriores.
- **Neutralización:** Se ajusta el pH del agua.
- **Tratamiento Primario:** Se separan la mayor parte de los sólidos suspendidos, y con ellos una importante fracción de la materia orgánica. Se puede llevar a cabo mediante tratamientos físicos (decantación natural) o por tratamientos físicos-químicos (procesos de coagulación-floculación).
- **Tratamiento Secundario o Biológico:** Son los tratamientos más adecuados para aguas cargadas con materia orgánica y por lo tanto, son los que mejores resultados ofrecen a los vertidos vitivinícolas. En éstos, las bacterias y otros microorganismos (protozoos, algas, rotíferos, etc.) destruyen y metabolizan la materia orgánica y los nutrientes disueltos en el agua residual.
- **Tratamientos Terciarios o Avanzados:** Son procesos que permiten mejorar la calidad de las aguas ya tratadas, ya sea para que puedan ser reutilizadas, para eliminar contaminantes que resultan más complicados de eliminar o para afinar las concentraciones de diferentes contaminantes. Por ejemplo, si se desea reutilizar el agua tratada para regar el viñedo, entonces deberá ser sometido a una etapa de desinfección. En cambio, si se desea utilizar el agua de nuevo en el proceso, será necesario llevar a cabo tratamientos con membranas (ultrafiltración y ósmosis inversa). Por otro lado, si se desean eliminar compuestos solubles no biodegradables, presentes en las aguas residuales vitivinícolas, como por ejemplo, los pesticidas, se pueden emplear procesos de oxidación avanzados (PAO's) (El-saharty & Hassan, 2014).

Actualmente, en algunas bodegas se está ensayando el uso de sistemas de depuración mediante humedales contruidos para afinar las concentraciones de los distintos contaminantes presentes en las aguas residuales de la industria vitivinícola (Escuela Organización Industrial, 2008). Por ejemplo:

- Masi et al. (2002) evaluó el desempeño de los humedales construidos para tratar las aguas residuales de tres bodegas ubicadas en Italia, uno de los países donde la industria vitivinícola representa uno de los sectores más importante de su economía. Los tres sistemas evaluados fueron:
 - a. Casa Vinícola Luigi Cecchi & Sons (Siena): Conformado por un humedal subsuperficial horizontal.
 - b. Azienda Vitivinícola “Tenuta dell’Ornellaia” (Livorno): Un sistema híbrido conformado por un sistema vertical subsuperficial, seguido de un sistema horizontal subsuperficial con recirculación al primer humedal.
 - c. Azienda Agrícola La Croce (Siena): Conformado por un humedal subsuperficial horizontal.
 Los resultados arrojaron que los humedales construidos presentan un gran potencial para tratar este tipo de aguas residuales, ya que los rendimientos de eliminación de la DQO y la DBO₅ alcanzaron niveles de 87-98% y 92-98%, respectivamente. Adicionalmente, la remoción del nitrógeno total fue del 50-90% y la del fósforo total fue del 20-60%.
- De la Varga (2014) estudió un sistema de humedales construidos híbrido para tratar las aguas residuales de una bodega importante ubicada en Vilanoviña (Meis), en la provincia de Pontevedra (noroeste de España). El sistema híbrido estaba conformado por un humedal superficial de flujo vertical seguido de 3 humedales de flujo subsuperficial horizontal en paralelo. Previo al sistema de humedales construidos instaló un digestor hidrolítico de flujo ascendente, para retener los sólidos en suspensión, y poder prevenir el proceso de colmatación de los humedales. Las eliminaciones globales del sistema fueron de 54-93% para la DQO, 45-95% para la DBO₅ y 75-94% para los sólidos suspendidos totales.

En general, los sistemas de humedales construidos son una buena opción para tratar aguas residuales, ya que son una tecnología que refleja lo que es el desarrollo sostenible, al ser unidades de tratamiento simples de operar, con baja producción de lodos residuales, sin requerimiento de adición de reactivos químicos y sin consumo energético. Adicionalmente, la infraestructura necesaria para su construcción es muy simple y asequible, y su mantenimiento es relativamente fácil y económico (García & Corzo, 2008). Por último, otra ventaja de los humedales construidos es que son capaces de aceptar fluctuaciones de flujo y de carga, sin que los aspectos funcionales del sistema de tratamiento se vean afectados, lo que resulta sumamente ventajoso en la industria vitivinícola (Jové et al., 2017).

1.1.1 Humedales Construidos

Desde hace unos treinta años los sistemas de humedales construidos se han utilizado en determinadas zonas para tratar las aguas residuales de pequeños municipios. En la actualidad estos sistemas se están empleando de forma creciente en todo el mundo, para tratar aguas residuales de todo tipo: domésticas y urbanas,

industriales, lixiviados de vertederos, de drenaje de actividades extractivas, de escorrentía superficial agrícola y fangos de depuradora (García, 2004; García & Corzo, 2008).

Los humedales construidos son sistemas pasivos de depuración, constituidos por lagunas o canales poco profundos (de menos de 1 m) plantados con vegetación propia de las zonas húmedas (macrófitos acuáticos) (García & Corzo, 2008).

Como en toda unidad de tratamiento de aguas residuales, uno de los parámetros de diseño que resulta importante en el dimensionamiento de un humedal es el tiempo de retención hidráulico. Éste es el tiempo promedio que un volumen de agua residual permanece en una unidad de proceso. Es un parámetro de gran importancia, pues define el tiempo promedio durante el cual los contaminantes presentes en el agua están sometidos al tratamiento (Osorio & Rodríguez, 2014).

Atendiendo el tipo de circulación del agua, los humedales construidos se clasifican en flujo superficial o en flujo subsuperficial (García & Corzo, 2008).

En los **sistemas de flujo superficial** (Figura 1.1) el agua está expuesta directamente a la atmósfera y circula a través de los tallos y las hojas de las plantas. Este tipo de humedales están basados en la acción de mecanismos que suceden en el agua y priman los aspectos de restauración ambiental (García, 2004; García & Corzo, 2008).

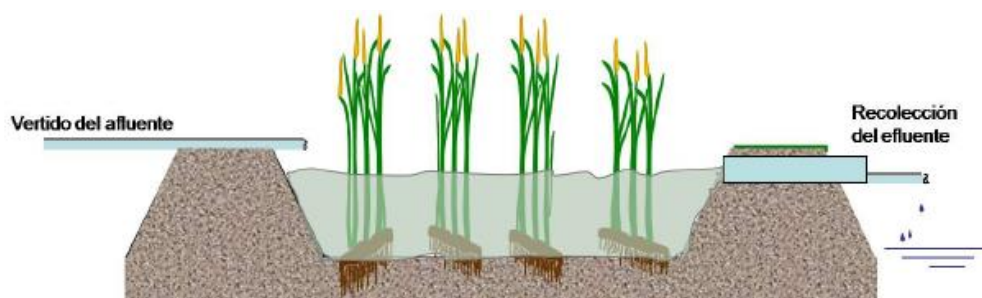


Figura 1.1. Humedal de Flujo Superficial (García & Corzo, 2008)

Por otro lado, en los **humedales de flujo subsuperficial** la circulación del agua es de tipo subterráneo, pasa a través de un medio granular y está en contacto con las raíces y rizomas de las plantas. En éstos, el suelo es el receptor del agua residual a tratar, y priman los aspectos de tratamiento de agua (García, 2004).

Para este tipo de humedales resulta imprescindible realizar un pre-tratamiento del agua residual, porque si no el material granular se colmata (acumula sedimentos) rápidamente (Aguirre, 2004).

Los humedales de flujo subsuperficial se clasifican según el sentido de circulación del agua, en horizontales o verticales (García & Corzo, 2008):

- Humedales de Flujo Horizontal:** En este tipo de sistemas el agua circula horizontalmente a través del medio granular y los rizomas y raíces de las plantas (Figura 1.2). Se caracterizan por presentar profundidades del agua de entre 0,3 y 0,9 m, y por funcionar con cargas de alrededor de 6 g DBO/m².día. Adicionalmente, se encuentran permanentemente inundados, lo que les proporciona características anaerobias a lo largo de todo su lecho, excepto alrededor de las raíces de las plantas, donde sí se pueden encontrar condiciones aerobias (García & Corzo, 2008).

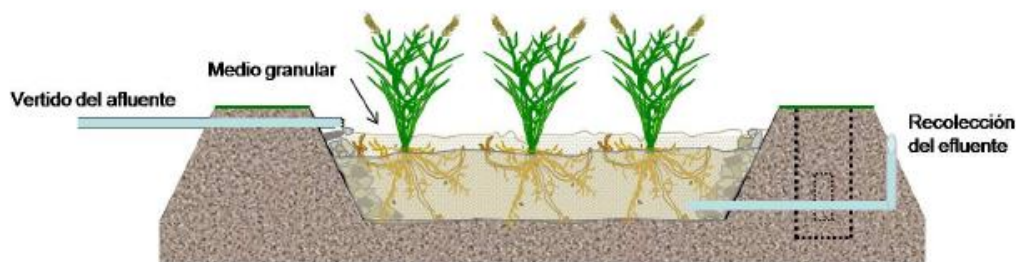


Figura 1.2. Humedal de Flujo Subsuperficial Horizontal (García & Corzo, 2008)

- Humedales de Flujo Vertical:** Las aguas residuales se vierten o dosifican a la superficie del humedal desde arriba, lo que permite que el agua fluya verticalmente hacia abajo por la matriz del filtro (Figura 1.3). Éstos se diseñan con flujo intermitente, por lo cual presentan fases de llenado, reacción y vaciado, de manera que el medio granular no está permanentemente inundado. Al dosificar intermitentemente el humedal, el filtro pasa por períodos de saturación y falta de saturación y, por lo tanto, diferentes condiciones aeróbicas y anaeróbicas, dominando las aeróbicas, lo que favorece la eliminación de los contaminantes presentes en las aguas residuales (García, 2004; García & Corzo, 2008).

La profundidad del medio granular es de entre 0,5 y 0,8 m, y operan con cargas de entre 20 y 40 g DBO/m².día (García & Corzo, 2008).

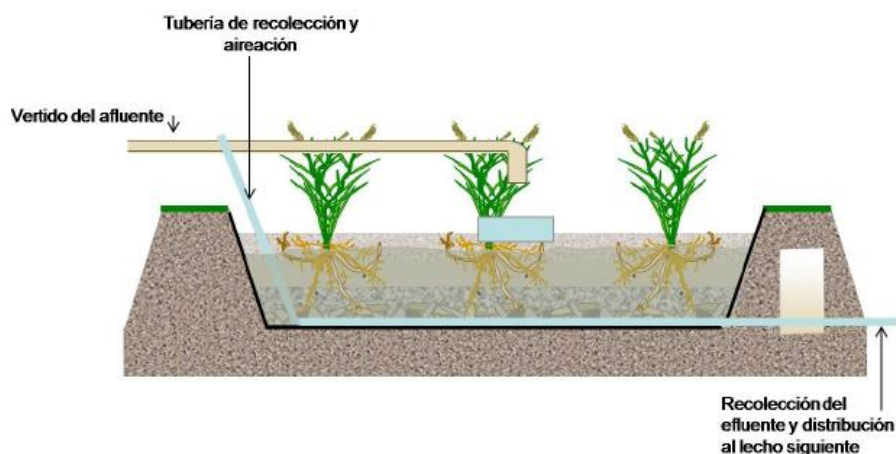


Figura 1.3. Humedal de Flujo Subsuperficial Vertical (García & Corzo, 2008)

En los humedales subsuperficiales los procesos de descontaminación tienen lugar mediante las interacciones entre la vegetación acuática, el medio granular, y los microorganismos, por lo cual el conjunto vegetación/medio granular/biopelícula debe ser considerado como el principal constituyente de estos sistemas (Bécares, 2004; García & Corzo, 2008; Aguirre, 2014):

- **Vegetación:** En general las plantas mejoran el rendimiento del proceso, ya que:
 - Adsorben contaminantes mediante las raíces y los tallos.
 - Sirven de soporte para el crecimiento de la biopelícula.
 - Filtran el agua junto con el material granular.
 - Asimilan nutrientes.
 - Liberan compuestos orgánicos a través de sus raíces y hojas, los cuales suponen entre el 5 y el 25% del carbono fijado fotosintéticamente, por lo cual podrían actuar como fuente de carbono para bacterias desnitrificantes u otros microorganismos de la rizósfera, influyendo sobre la estructura de las comunidades microbianas que en ella se desarrollan.
 - Amortiguan las variaciones ambientales: Cuando las plantas están desarrolladas reducen la intensidad de la luz incidente sobre el medio granular evitándose así grandes gradientes de temperatura en profundidad que pueden afectar el proceso de depuración. En climas fríos la vegetación protege de la congelación.

Por lo general se utilizan plantas de los géneros *Typha* (la espadaña), *Scirpus* (los juncos) y *Phragmites* (el carrizo), siendo la tercera la más utilizada en Europa.

- **Medio Granular:** En el medio granular ocurren múltiples procesos como la retención y sedimentación de la materia en suspensión, la degradación de la materia orgánica, la transformación y asimilación de los nutrientes, y la inactivación de los microorganismos patógenos. Adicionalmente, sirve como una base para la vegetación.
El medio granular debe ser limpio (exento de finos), homogéneo, duro, durable y capaz de mantener su forma a largo plazo. Además, debe permitir un buen desarrollo de las plantas y de la biopelícula. Por lo general, materiales graníticos, como la grava, con diámetros medios de alrededor de 5-8 mm ofrecen muy buenos resultados, ya que además ayudan a evitar la colmatación y proporcionan flujos homogéneos de agua. Recientemente se está considerando el uso de los residuos de corcho como material granular para este tipo de sistemas.
- **Biopelícula:** La biopelícula crece en las partes subterráneas de las plantas y en el medio granular. El funcionamiento del sistema dependerá de la abundancia de bacterias en el mismo, ya que la depuración del agua se lleva a cabo principalmente por la biopelícula, ya que ésta es la responsable

de la degradación de la materia orgánica y además está involucrada en la eliminación de nutrientes, especialmente el nitrógeno.

Los humedales subsuperficiales pueden eliminar mediante mecanismos del tipo físico, químico y microbiológico, un buen número de contaminantes, incluyendo materia en suspensión, materia orgánica (DQO y DBO), nitrógeno, fósforo, pesticidas, trazas de metales pesados y microorganismos (Aguirre, 2004). Por esta razón, los humedales construidos que fueron utilizados para obtener los datos que fueron analizados durante la realización de este TFM, fueron de este tipo.

Para este trabajo en particular, los contaminantes que se buscaron eliminar fueron la materia orgánica (DQO y DBO₅), el nitrógeno (amonio, nitratos y nitrógeno total), el fósforo (fósforo total), los pesticidas (metalaxil) y los metales pesados (cobre y níquel). El conocimiento de los distintos mecanismos que se llevan a cabo en un humedal subsuperficial y cómo éstos se relacionan con parámetros de diseño resulta clave para conseguir altos rendimientos de eliminación de contaminantes (Aguirre, 2004). Por esta razón, a continuación se explicará con mayor detalle los mecanismos involucrados en su eliminación.

1.1.1.1 Materia Orgánica

Ante todo debe mencionarse que por lo general, el contenido de materia orgánica en el agua residual se mide en términos de la demanda química de oxígeno (DQO) y la demanda biológica de oxígeno (DBO). La DQO representa la cantidad de oxígeno que es equivalente a la materia orgánica oxidable químicamente. Por otro lado, la DBO es la cantidad de oxígeno que requieren los microorganismos para oxidar (estabilizar) la materia orgánica biodegradable en condiciones aerobias (presencia de oxígeno), la cual normalmente se mide transcurridos cinco días de reacción (DBO₅). Ambos son una medida de la demanda de oxígeno, sin embargo, la DQO representa toda la materia orgánica, tanto lo biodegradable, como lo no biodegradable, mientras que la DBO representa únicamente la fracción biodegradable. Por esta razón, la DBO puede ser igual o inferior a la DQO pero nunca superior ($DBO \leq DQO$). (Tchobanoglous et al., 2003).

La eliminación de la materia orgánica en los humedales es compleja ya que es el resultado de la interacción de numerosos procesos físicos, químicos y bióticos que suceden de forma simultánea (García & Corzo, 2008).

La materia orgánica presente en el agua residual se puede clasificar en particulada y disuelta (Aguirre, 2004). La particulada está asociada a la materia en suspensión, y por lo tanto es retenida por filtración cerca de la entrada en sistemas horizontales y cerca de la superficie en los sistemas verticales (García & Corzo, 2008).

Por otra parte, muchas sustancias disueltas se retienen por adsorción, bien en la propia materia orgánica o en el medio granular. Estas sustancias pueden simplemente quedar allí, o bien desplazarse y ser

readsorbidas, o ser degradadas por microorganismos (García & Corzo, 2008). La degradación de la materia orgánica disuelta se produce por la presencia de los microorganismos que forman la biopelícula. En este sentido se asumen que los compuestos orgánicos son degradados de forma simultánea mediante procesos aeróbicos (en presencia de oxígeno) y anaeróbicos (en ausencia de oxígeno) (Aguirre, 2004).

La degradación de la materia orgánica por vía aeróbica en los humedales de flujo horizontal sucede únicamente cerca de la superficie del agua (en los primeros 0,05 m de profundidad) y en las zonas cercanas a las raíces. Sin embargo, aunque los macrófitos transportan oxígeno hacia las raíces y ésta pasa luego a zonas adyacentes, las demandas de oxígeno que se requieren son muy superiores a las tasas de transferencia de los mismos (Bécares, 2004). Por esta razón, en este tipo de sistemas hay pocos lugares con condiciones aeróbicas, y la degradación se lleva a cabo a partir de la acción de diversas familias de bacterias anaeróbicas (sulfato reductoras, metanogénicas, desnitrificantes). Por el contrario, en los humedales verticales las reacciones de tipo anaeróbico no se llevan a cabo, ya que en toda la profundidad del lecho hay condiciones aeróbicas que impiden este proceso. Por esta misma razón, las reacciones que se ven favorecidas en este tipo de humedales son las aeróbicas (García & Corzo, 2008).

Las bacterias aeróbicas obtienen con un mismo sustrato más energía que las bacterias anaeróbicas, y por ende son más eficientes. Por este motivo, los humedales verticales alcanzan mejores rendimientos de eliminación, ya que en estos prevalecen las vías aeróbicas (Aguirre, 2004; García & Corzo, 2008).

El rendimiento de eliminación de la materia orgánica en sistemas de humedales horizontales y verticales es óptimo si están bien diseñados, construidos y explotados. Tanto para la DQO como para la DBO se alcanzan rendimientos que oscilan entre 75 y 95% (García & Corzo, 2008). Estos valores varían de acuerdo a la temperatura, ya que ésta afecta la solubilidad del oxígeno en el agua y por lo tanto, afecta las reacciones de eliminación de la DBO (Aguirre, 2004).

Un aspecto importante a tener en cuenta es que los humedales construidos no consiguen eliminar por completo la materia orgánica. Esto se debe a que siempre existirá una concentración de fondo de la misma, ya que por medio de distintos acontecimientos estos sistemas son capaces de generarla, por ejemplo, al acumular restos de plantas (cuando éstas mueren) o partículas (Aguirre, 2004).

1.1.1.2 Nitrógeno

Los procesos de eliminación de nitrógeno dependen de la forma en que éste se encuentre: nitrógeno orgánico, nitrógeno amoniacal (NH_4^+) o nitrógeno oxidado (NO_3^- y NO_2^-) (Aguirre, 2004).

El nitrógeno orgánico está en general asociado a la materia en suspensión presente en el agua residual, por tanto, se elimina en gran parte por retención de esta materia. Adicionalmente, los compuestos orgánicos que contienen nitrógeno se degradan para producir amonio (Aguirre, 2004).

En cuanto al nitrógeno amoniacal, el principal mecanismo de eliminación es de tipo microbiano y consiste en una nitrificación seguida de una desnitrificación. Durante la nitrificación el amonio es reducido a nitrato. La velocidad de nitrificación depende directamente de la cantidad de oxígeno disuelto en el agua, el cual depende de la temperatura del agua (en las zonas frías, los sistemas disponen de una mayor cantidad de oxígeno). En los humedales horizontales puesto que la transferencia de oxígeno es baja y hay pocas zonas aeróbicas, ya que sólo hay oxígeno alrededor de las raíces de las plantas, la nitrificación no es destacable y el rendimiento de eliminación del amonio no supera generalmente el 30%. Por otro lado, en los humedales verticales se obtienen muy buenos rendimientos de conversión del amonio a nitrato dado el carácter aeróbico de la gran parte del lecho (Aguirre, 2004; García & Corzo, 2008).

La reacción de la desnitrificación permite eliminar el nitrato formado previamente por la nitrificación y convertirlo en nitrógeno gas. Esta reacción sólo ocurre en condiciones anóxicas y en presencia de materia orgánica (García & Corzo, 2008). La mayor fuente de carbono es la muerte y descomposición de las raíces y rizomas, los demás detritus orgánicos y la DBO del agua residual. En el caso de los humedales subsuperficiales, estas fuentes de carbono probablemente estén más limitadas durante las primeras etapas de operación dado que los restos de vegetación se acumulan sobre la parte superior del lecho (Lara, 1998). La eliminación de nitratos por medio de los humedales horizontales es muy efectiva ya que siempre hay zonas anóxicas favorables para la desnitrificación. Por otro lado, los humedales verticales tienen dificultades para eliminar el nitrato formado y por eso frecuentemente se combinan en serie con humedales horizontales, formando sistemas híbridos, para que así sucedan de forma progresiva los procesos de nitrificación y desnitrificación y se consiga así, eliminar más de un 90% del nitrógeno (Aguirre, 2004; García & Corzo, 2008).

Como en las aguas residuales la especie química predominante de nitrógeno es el amonio, la contribución en la eliminación de nitrógeno por desnitrificación dependerá del proceso de nitrificación. Es decir, cuanto más amonio pueda nitrificar el sistema, más desnitrificación se podrá llevar a cabo (Aguirre, 2004).

Otros procesos que contribuyen a la eliminación de nitrógeno son la adsorción del amonio y la asimilación realizada por plantas. El amonio se adsorbe temporalmente, mediante reacciones de intercambio iónico, sobre las partículas del medio y sobre las partículas orgánicas dotadas de carga. Por otra parte, las plantas que viven en los humedales necesitan nutrientes para desarrollar sus actividades vitales, y los obtienen principalmente a través de un sistema radicular. Por lo general, las plantas asimilan aproximadamente entre el 10 y el 20% la carga de nitrógeno aplicada. El inconveniente de estos dos procesos es que el nitrógeno puede regresar al agua. En el caso de la adsorción, el amonio regresa al agua cuando cambian las condiciones que lo estabilizan, mientras que en el caso de la asimilación por plantas, el nitrógeno vuelve al agua cuando las partes aéreas de éstas mueren y se descomponen (Aguirre, 2004; García & Corzo, 2008).

Otras vías de eliminación del nitrógeno de poca importancia en los humedales son la volatilización del amonio y la asimilación microbiana (García & Corzo, 2008).

1.1.1.3 Fósforo

La eliminación de fósforo en los humedales es complicada debido a la escasa movilidad que presentan los compuestos que contienen fósforo. En general, tanto en sistemas horizontales como verticales, no se suele eliminar más del 10-20%, y en muchos casos se obtienen efluentes (salidas) con concentraciones de fósforo mayores que los afluentes (entradas) (Aguirre, 2004; García & Corzo, 2008).

Los mecanismos de eliminación del fósforo son de tipo abiótico y biótico. Los abióticos abarcan la sedimentación y la adsorción por el medio granular. Por otro lado, los bióticos incluyen la asimilación por parte de las plantas y los microorganismos, y la mineralización de los restos de vegetación y del fósforo orgánico. Los macrófitos que crecen en humedales de reciente construcción asimilan más fósforo que los macrófitos de humedales maduros, debido a que con el paso de tiempo pierden capacidad de asimilación (Aguirre, 2004; García & Corzo, 2008). Por otro lado, los microorganismos que metabolizan los compuestos del fósforo presentan la peculiaridad de que son capaces de acumular ácidos grasos volátiles (AGV) en condiciones anaerobias. Al llenarse de AGV, son capaces de crecer en condiciones "desfavorables", que ocurren cuando están en condiciones aerobias, ya que a estas condiciones deben competir con otros microorganismos que crecen y comen más rápidamente que ellos. Por lo tanto, esta propiedad les permite ser competitivos en ambientes aeróbicos (Sanz, 2014).

De todos estos procesos, el de mayor importancia para eliminar el fósforo es el de adsorción por el medio granular. Sin embargo, el medio granular debe ir reemplazándose continuamente porque va perdiendo capacidad de adsorción rápidamente, lo que ocasiona que la eficiencia de eliminación del fósforo sea alta al inicio, pero que con el tiempo se reduzca (Aguirre, 2004; García & Corzo, 2008).

1.1.1.4 Pesticidas

Los pesticidas son ampliamente utilizados en la agricultura para disminuir los distintos agentes nocivos que amenazan las cosechas. Por esta razón, las aguas residuales de la industria vitivinícola pueden contener concentraciones de los mismos.

Uno de los pesticidas que más se utiliza para impedir el crecimiento o eliminar los hongos y mohos perjudiciales para las plantaciones de la vid, es el **metalaxil**.

El metalaxil es un fungicida sistemático, con propiedades protectoras y curativas, el cual es absorbido a través de las hojas, tallos y raíces (Cambodia HARVEST, 2013). Éste contiene cantidades iguales de enantiómeros "R" y "S" (estereoisómeros cuyas moléculas son imágenes de espejo entre sí, pero que no

pueden ser sobrepuestas porque no coinciden en todas sus partes-Fernández, 2009), y es utilizado para controlar enfermedades de plantas causadas por el Oomicetos u hongo de agua, el cual pudre raíces, tallos, hojas y frutas, y para controlar moho lanoso, el cual deteriora las hojas y defolia plantas (Health Canada, 2008). Para ello, inhibe la síntesis de las proteínas en los hongos, lo que provoca la supresión de la formación de la esporangio (estructura que contiene las esporas de los hongos), la supresión del crecimiento del micelio (masa de filamentos que constituye el cuerpo de los hongos), y el establecimiento de nuevas infecciones (Cambodia HARVEST, 2013).

Algunas de las razones por cual es muy utilizado en la agricultura es su alta solubilidad en el agua (8.400 mg/l a 22°C) y su tolerancia a un amplio rango de pH, luz y temperatura (INECC, n.d.).

El metalaxil es un compuesto que es estable a la hidrólisis y a la fotólisis bajo condiciones normales ambientales, es decir que es un compuesto moderadamente persistente. Adicionalmente, presenta un alto grado de movilidad en los suelos, por lo cual presenta un alto riesgo a lixiviar (percolar) y alcanzar las aguas subterráneas (INECC, n.d.; UNA, n.d.). Por lo tanto, es un compuesto cuyo potencial contaminante es elevado.

Por lo general, el metalaxil es de baja toxicidad por ingestión e inhalación, pero es un irritante ocular y dérmico leve. Adicionalmente, según la Agencia de Protección del Medio Ambiente (EPA, por sus iniciales en inglés: *Environmental Protection Agency*), se clasifica como con un cancerígeno de Grupo E, es decir un químico que muestra evidencias de no ser cancerígeno para los humanos (EPA, 1994; UNA, n.d.).

Por otro lado, con respecto a otros organismos, el metalaxil es un compuesto que prácticamente no resulta tóxico para pájaros, y abejas, y representa un riesgo mínimo para pequeños mamíferos, peces, organismos de agua dulce y estuarios y plantas acuáticas (Cambodia HARVEST, 2013; EPA, 1994; INECC, n.d.).

Los métodos de determinación de metalaxil que suelen emplearse son complicados y costosos, ya que por lo general, como los pesticidas están presentes en el agua en concentraciones extremadamente bajas, la medida directa de la muestra no es factible, por lo cual es necesario realizar una extracción previa de los mismos (Kouzayha et al., 2012). Los métodos convencionales para extraer pesticidas de muestras líquidas se han basado principalmente en la extracción líquido-líquido (LLE, por sus iniciales en inglés: *liquid-liquid extraction*) (Zaugg et al., 2006) y en la extracción en fase sólida (EFS) (Kouzayha et al., 2012).

Una vez que se han concentrados los pesticidas, es posible llevar a cabo la determinación. De los análisis instrumentales, la cromatografía gas (CG) (Kouzayha et al., 2012; Zaugg et al., 2006), o la cromatografía líquida de alta presión (HPLC, por sus siglas en inglés: *high pressure liquid chromatography*) (Marín et al., 2009) seguida de una espectrometría de masa (MS, por sus siglas en inglés: *mass spectrometry*)

(Kouzayha et al., 2012; Zaugg et al., 2006) o una espectrometría de masa en tándem (Marín et al., 2009) son las técnicas más comúnmente utilizadas para la cuantificación de pesticidas en el agua.

Por otro lado, a partir de un estudio realizado por Wanyika (2013) se puede inducir que si las concentraciones de metalaxil no son extremadamente bajas, éste también podría detectarse por medio de un método de espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-V), ya que a partir de soluciones estándares de metalaxil a diferente concentración (de 50 a 800 mg/l) y un espectrofotómetro UV-V, Wanyika obtuvo un espectro del metalaxil, en el cual detectó dos picos de absorción de igual intensidad (270 y 247 nm), los cuales atribuyó a los enantiómeros R y S del mismo. Adicionalmente, a partir de las absorbancias obtenidas para cada concentración a la longitud de onda de 270 nm, fue capaz de determinar la recta de calibrado correspondiente (Ver Figura 1.4).

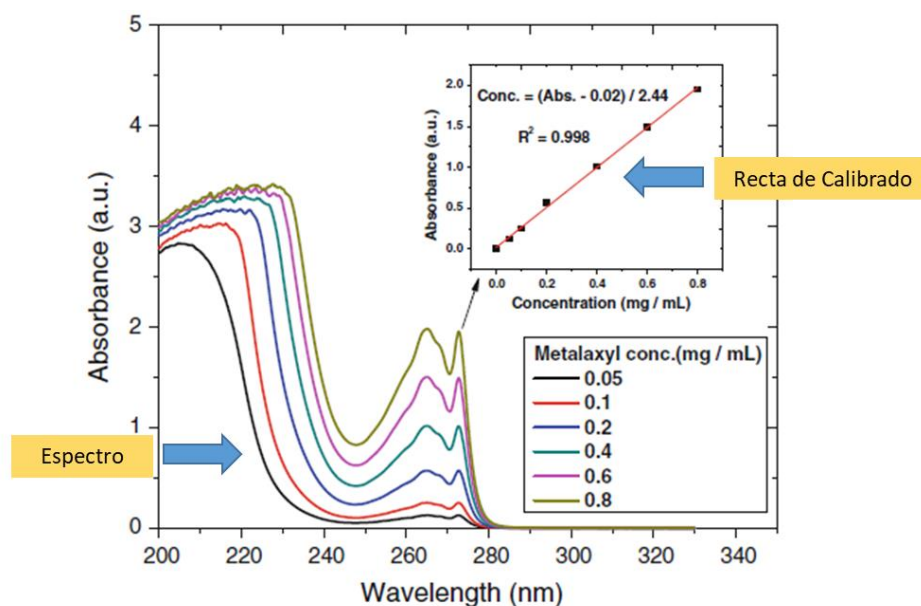


Figura 1.4. Espectro y Recta de Calibrado del Metalaxil (Fuente: Wanyika, 2013)

En el Real Decreto 849/1986 (legislación española), se establece que el valor límite de plaguicidas totales que puede contener un agua residual para poder ser vertida a aguas continentales (ríos o lagos) es de 0,05 mg/l (Ministerio de Obras Públicas y Urbanismo, 1986). Por otro lado, en el Decreto 130/2003 (legislación catalana), se reporta que para que un agua residual pueda ser vertido a depuradora municipal, el valor límite de pesticidas es de 0,10 mg/l (Departamento de Medio Ambiente, 2003). Por esta razón, resulta obligatorio el eliminar este tipo de compuestos de las aguas residuales antes de que éstas sean vertidas.

Los métodos convencionales de eliminación del metalaxil y otros pesticidas, son los procesos de oxidación avanzados (PAO's), los cuales involucran la generación, por medios fotoquímicos u otras formas de energía, de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (HO^*) (El-saharty & Hassan, 2014).

Otros sistemas que también podrían emplearse para eliminar el metalaxil presente en las aguas residuales son los humedales construidos, ya que en éstos se llevan a cabo diversos mecanismos que permiten remover los pesticidas presentes en las aguas, como por ejemplo: fotólisis, hidrólisis, volatilización, adsorción en el material granular, degradación microbiana y asimilación por las plantas. La fotodegradación se da únicamente en los humedales superficiales, ya que en los subsuperficiales el agua que contiene los pesticidas no entra en contacto con la luz solar de manera que pueda llevarse a cabo la reacción. La hidrólisis es dependiente de las distintas características químicas de los pesticidas, y por lo tanto no siempre resulta un mecanismo de mayor importancia para removerlos. La volatilización puede ser el mecanismo principal de remoción para pesticidas volátiles. Sin embargo, hoy en día, el uso de pesticidas no volátiles ha aumentado, por lo cual la volatilización se ha convertido en uno de los procesos menos relevantes (Lyu, 2016).

La importancia de los procesos de adsorción depende fuertemente del sustrato que se utilice. Usualmente se utilizan arena y grava y por lo tanto, el contenido orgánico es normalmente relativamente bajo (<10%), por lo cual la adsorción en las mismas es limitada y suele darse únicamente en sistemas maduros donde las concentraciones de materia orgánica han aumentado debido a la sedimentación de sólidos suspendidos y la formación de la biopelícula. Sin embargo, si se utilizan sustratos de mayor contenido orgánico, como la madera, el corcho, etc., la importancia de este mecanismo de remoción puede aumentar (Lyu, 2016).

La degradación microbiana y la asimilación por parte de las plantas de los pesticidas, son procesos que por los momentos no se conocen ni entienden muy bien (Lyu, 2016). Aun así, se conoce que ciertos pesticidas no son eliminados debido a la acción microbiana, ya que son recalcitrantes y persistentes, y por lo tanto, complicados de degradar. También se conoce que a pesar de que los pesticidas pueden ser potencialmente tóxicos, si las concentraciones son bajas, éstos no afectan a la biopelícula debido a que ésta se encuentra soportada sobre el material granular en lugar de en suspensión, lo que le proporciona resistencia ante este tipo de productos (Bhatia & Goyal, 2013).

No existen resultados disponibles que sean comparables entre sí que permitan diferenciar qué tipo de humedal resulta más adecuado para propiciar la eliminación de los pesticidas. Sin embargo, se conoce que concentraciones altas de pesticida en la corriente de entrada al humedal puede tener efectos negativos sobre el desempeño de remoción de los mismos y de otros contaminantes, debido al efecto tóxico que pueden tener sobre las plantas y las masas microbianas (Lyu, 2016).

Los PAO's son procesos complicados y costosos, y por ello el poder utilizar sistemas más sencillos y económicos, como los son los humedales construidos, para eliminar pesticidas, resulta beneficioso, tanto desde el punto de vista económico como del punto de vista práctico de construcción, operación y mantenimiento de los mismos.

1.1.1.5 Metales Pesados

A pesar de que se requieren de ciertos metales para el crecimiento de las plantas y animales, como por ejemplo, el cobre, el manganeso, el níquel, el zinc, el hierro, el magnesio, etc., estos mismos pueden resultar tóxicos a altas concentraciones (IWA Specialist Group on Use of Macrophytes in Water Pollution Control, 2006).

En los humedales se llevan a cabo diversos procesos mediante los cuales se pueden eliminar los metales pesados: adsorción, sedimentación, precipitación, co-precipitación, complejación, asimilación por plantas, filtración y acción microbiana. Sin embargo, resulta complicado determinar qué ocurre exactamente, o qué reacción se lleva a cabo, porque los mecanismos dependen uno del otro, por lo cual todo el proceso de eliminación de estos contaminantes en los humedales resulta muy complejo. La extensión a la cual estas reacciones se llevan a cabo se ve determinado por la composición del material granular, la cantidad de materia orgánica, el pH, el status redox, la naturaleza de los contaminantes y el genotipo de las plantas (Matagui, Swai, & Mugabe, 1998).

Los metales pesados se adsorben al material granular y a la materia orgánica mediante fuerzas de atracción electroestática. Una vez adsorbidos, los metales pesados se mantienen como átomos metálicos (Matagui et al., 1998). El problema es que la mayoría de los materiales granulares tienden a saturarse con el tiempo (IWA Specialist Group on Use of Macrophytes in Water Pollution Control, 2006).

Mediante la precipitación se forman precipitados insolubles de metales pesados. Por otro lado, los metales pesados también pueden co-precipitar con minerales secundarios, como por ejemplo óxidos de hierro o óxidos de manganeso (Matagui et al., 1998).

La complejación son reacciones en las que un metal o ion central se une o compleja con sustancias llamadas ligandos, formando complejos. Si el agua residual presenta una gran cantidad de compuestos orgánicos, se reduce la actividad química de los iones metálicos por medio de la quelación, que es una forma particular de complejación, en el cual un único ligando que contiene dos o más sitios para donadores de electrones fija un único ion metálico. Este es el factor más importante en la reducción del cobre. Los enlaces más fuertes de los iones cúprico son los donadores de electrones intermedios (O, N, P) que son típicos de la materia orgánica disuelta (Matagui et al., 1998).

Para que se lleve a cabo la sedimentación, otros procesos como la complejación, la precipitación y la co-precipitación deben ocurrir primero, de manera de que las partículas formen flóculos capaces de adsorber partículas suspendidas como los metales y decantar, o que los propios metales pesados se agreguen para formar partículas suficientemente grandes para que decanten. A mayor área superficial, mayor será el potencial de adsorción que presenten los flóculos. De esta manera los metales pesados son removidos del

agua residual y retenidos en el material granular, protegiendo al cuerpo de agua receptor (Matagui et al., 1998).

Algunas plantas presentan la habilidad para asimilar y almacenar directamente los metales pesados. Éste es un proceso activo y por lo tanto, requiere que la planta esté viva (Matagui et al., 1998), ya que al descomponerse y morir, liberan su contenido metálico (IWA Specialist Group on Use of Macrophytes in Water Pollution Control, 2006). Adicionalmente, estos metales pueden resultar tóxicos para las plantas a ciertas concentraciones y por lo tanto, la acumulación de los mismos puede ocasionar la muerte de la misma. Afortunadamente, algunas especies, como la *Typha latifolia* presentan una fuerte tolerancia para los metales pesados y no acumulan metales a niveles tóxicos (IWA Specialist Group on Use of Macrophytes in Water Pollution Control, 2006).

Los microorganismos que viven sobre y alrededor de los macrófitos remueven metales pesados directamente de humedales por dos mecanismos principales: asimilan metales en sus células a bajas concentraciones (algunos iones metales tóxicos son micronutrientes para los microorganismos) y mediante la biosorción que es un proceso no activo de adsorción, en el cual fijan los iones metálicos a la pared celular o a los materiales extracelulares cargados (Matagui et al., 1998).

De acuerdo a las condiciones del humedal se tendrán diferentes tipos de bacterias. En las zonas aeróbicas se tendrán bacterias que oxidan metales, cuyo crecimiento se puede ver estimulado por la transferencia de oxígeno a la rizósfera por medio de las plantas, mientras que en las zonas anaeróbicas se tendrán bacterias que reducen sulfatos, las cuales generan la precipitación de óxidos y sulfuros metálicos respectivamente (IWA Specialist Group on Use of Macrophytes in Water Pollution Control, 2006).

Un inconveniente de utilizar humedales para eliminar metales pesados, es que éstos limitan la difusión de metales pesados que están almacenados en los humedales. Es decir que la destrucción o recogida de la biomasa de los humedales liberará los metales pesados al ambiente con el riesgo de que ingresen al mismo y a la cadena trófica. Por lo tanto, resulta muy importante saber qué se hará tanto con el material granular, como con las plantas para así evitar que los metales sean liberados de nuevo al ambiente (Matagui et al., 1998).

Tanto los humedales verticales, como los horizontales, presentan la misma capacidad potencial de eliminación de metales (hasta del 100% (Matagui et al., 1998)), y esta capacidad se mantiene durante todo el período de funcionamiento del sistema, ya que los metales pueden acumularse en los humedales, pero las concentraciones que normalmente presentan las aguas residuales no amenazan sus usos a largo plazo (Lara, 1998).

En la Figura 1.5 se pueden apreciar los diferentes mecanismos que se llevan a cabo en los sistemas de humedales construidos, involucrados en la eliminación de los distintos contaminantes mencionados anteriormente.

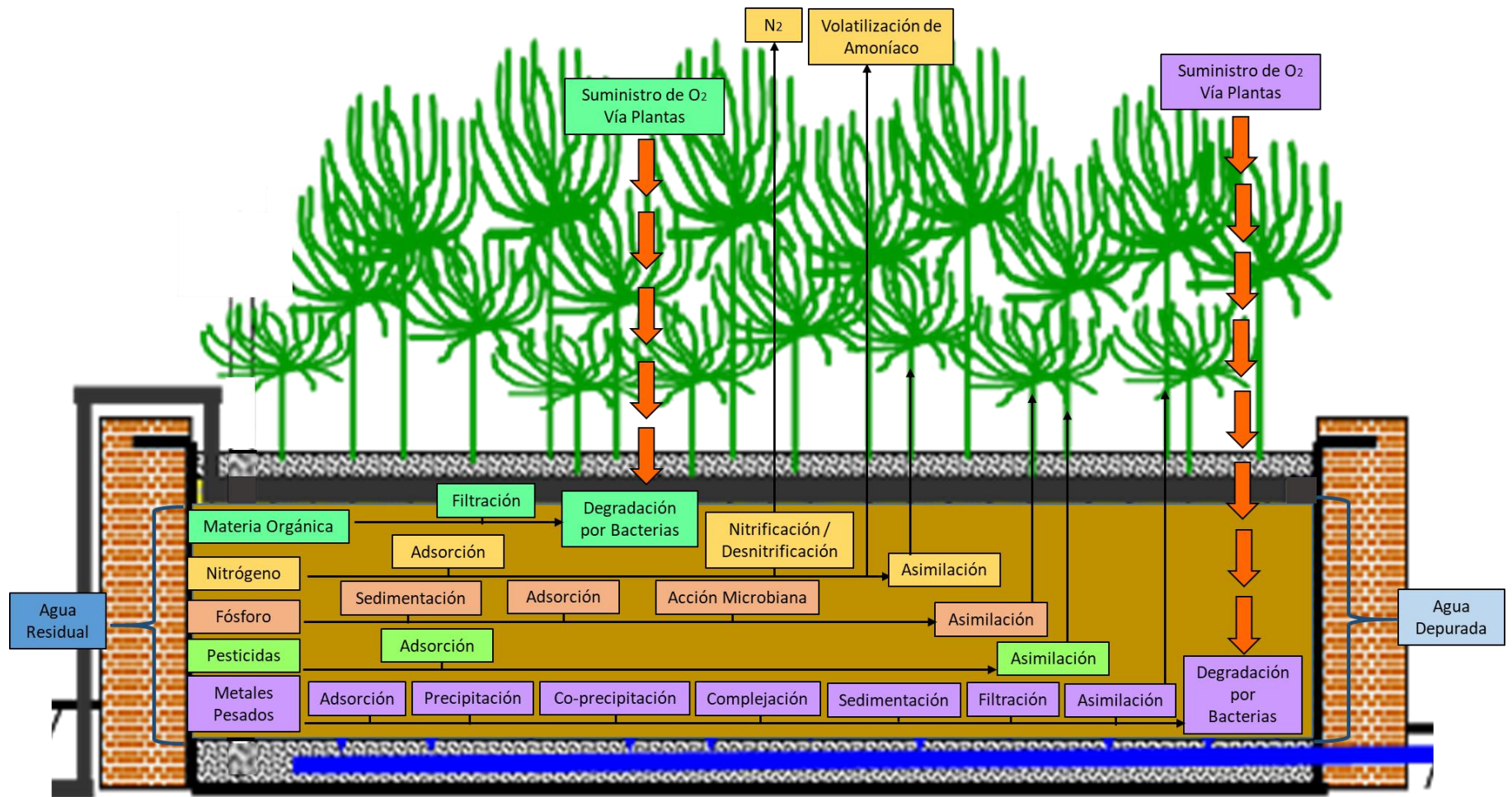


Figura 1.5. Mecanismos de Remoción de los Distintos Contaminantes en Humedales Construidos (Fuente: Elaboración Propia, 2017)

1.2 Generación de Residuos de Corcho

Se estima que en el proceso industrial de transformación del corcho para producir los tapones que se utilizan para cerrar las botellas que contienen los productos de la industria vitivinícola, se generan aproximadamente 3.900 toneladas anuales de residuos del mismo (Ortega et al., 1993), los cuales si no son revalorizados, terminan en los vertederos donde contribuyen con el aumento del problema de acumulación de desechos.

El corcho es un tejido vegetal formado por células muertas que protegen las partes vivas del tronco y ramas del alcornoque (Méndez & Silva, 2009) (Fig. 1.6), que es un árbol que se cultiva principalmente en las zonas costeras de la cuenca del mediterráneo occidental. Los principales países productores de corcho son Portugal, España, Argelia, Marruecos, Francia, Túnez, e Italia (Fig. 1.7) (Urbina Vinos Blog, 2012). De estos países, los que tienen las mayores plantaciones, y en consecuencia la mayor producción, son Portugal (51%) y España (23%) (Méndez & Silva, 2009).



*Figura 1.6. Alcornoque
(Fuente: Méndez & Silva, 2009)*



Figura 1.7. Distribución del Alcornoque (Fuente: Méndez & Silva, 2009)

El corcho es un material biodegradable, natural y renovable que es utilizado en diversas industrias: automotriz, constructora, de calzado, pesquera, textil, aeroespacial, farmacéutico, naval, sin embargo, la mayoría de la producción del corcho (70,8%) va destinada a la industria vitivinícola, donde se utiliza para fabricar los tapones que cierran las botellas de sus productos: vino, cava, etc. (Méndez & Silva, 2009).

Esta gran versatilidad es resultado de las diferentes propiedades que posee:

- **Ligereza:** Se debe a que el 88% de su volumen es aire, lo que se traduce en una densidad baja, comprendida entre 0,12 y 0,24 kg/l (ASECOR, n.d.-b; Méndez & Silva, 2009).

- **Elasticidad:** Debido a su contenido de celulosa y polisacáridos (10-15%), el corcho presenta la capacidad de recuperar su volumen inicial tras sufrir una deformación, lo que permite que la resistencia al desgaste sea elevada y por lo tanto que sea un excelente aislante acústico (ASECOR, n.d.-b; Méndez & Silva, 2009).
- **Compresibilidad:** El corcho es el único cuerpo sólido que tiene la propiedad de ser comprimido sin dilatación lateral. Esta es una de las propiedades que justifica, entre otras, su utilización en tapamiento (Méndez & Silva, 2009).
- **Adherencia:** Presenta un coeficiente de rozamiento elevado atribuido a que la superficie del corcho queda tapizada por microventosas que le permiten una gran adherencia y dificultan su deslizamiento (Méndez & Silva, 2009).
- **Alta Impermeabilidad:** La composición química del corcho incluye un 5 a 20% de ceroides, un 45% de suberina y un 25 a 30% de lignina. Estos compuestos ocasionan que las células del tejido del corcho estén incomunicadas, lo que le confiere el carácter hidrófobo al mismo (Méndez & Silva, 2009).
- **Flotabilidad:** Proporcionada por la gran cantidad de aire que hay en sus células y a su impermeabilidad (Méndez & Silva, 2009).
- **Difícilmente se Pudre:** La composición química del corcho incluye un 4 a 6% de taninos, que se unen a las proteínas volviéndolas insolubles e imputrescibles. Adicionalmente, el corcho presenta un bajo contenido de agua y un 25 a 30% de lignina (que actúa como fungicida), lo que imposibilita la proliferación de microorganismos (González, 2011; Méndez & Silva, 2009). Estos dos factores permiten que el corcho no se corrompa y que presente una alta durabilidad, influyendo de manera importante en su conservación (ASECOR, n.d.-b).
- **Gran Poder Calorífico:** La capacidad del corcho para generar calor es similar a la del carbón vegetal (Méndez & Silva, 2009).
- **Aislante Térmico:** Presenta una resistencia de paso de calor elevada debido a su estructura alveolar, al bajo contenido en agua, y a la falta de conductividad de sus compuestos (Méndez & Silva, 2009).
- **Poder de Adsorción:** Debido a su estructura porosa, el corcho puede adsorber en su superficie diferentes compuestos (Méndez & Silva, 2009).

1.2.1 El Corcho como Material Granular

Como ya se mencionó en la sección 1.1.1, se conoce que un material granular debe ser limpio, homogéneo, duro, durable, capaz de mantener su forma a largo plazo, y debe permitir un buen desarrollo de las plantas y de la biopelícula. Observando la lista de las características del corcho, se puede notar que cumple con

gran parte de las propiedades necesarias para poder ser utilizado como material granular en un humedal construido, ya que difícilmente se pudre, es capaz de mantener su forma a largo plazo, y además se conoce que es un material que libera materia orgánica, por lo cual permitirá un buen desarrollo de la biopelícula.

Adicionalmente, es un material biológico que puede utilizarse como biosorbente, ya que presenta el poder de adsorción. Esta propiedad es de gran interés en su uso como material granular de los humedales construidos, ya que implica que los restos de corcho pueden ser capaces de adsorber distintos contaminantes presentes en las aguas residuales a tratar, especialmente los difícilmente biodegradables, como lo son los pesticidas y los metales pesados.

Para la realización de este TFM, esta capacidad de adsorción del corcho es un punto de interés, por lo cual a continuación se detallará este proceso.

1.2.1.1 Proceso de Adsorción

La adsorción es un fenómeno fisicoquímico de gran importancia, debido a sus múltiples aplicaciones en la industria química y en el laboratorio. Durante la adsorción de un gas o de un soluto en disolución, sus partículas se acumulan sobre la superficie de otro material. La sustancia que se adsorbe se denomina adsorbato o soluto y el material sobre el que lo hace es el adsorbente (Tubert & Talanquer, 1997).

Debido a que el proceso de adsorción es esencialmente un fenómeno de superficie (Huerta, 1995), éste se ve afectado por la naturaleza del adsorbente: por su área específica, su estructura porosa y por las propiedades de su superficie (Boussahel et al., 2009).

Para estudiar el proceso de adsorción de un determinado adsorbato en un determinado adsorbente, resulta necesario establecer la velocidad de la adsorción, la cual se obtiene mediante un estudio de la **cinética de adsorción**.

Una de las técnicas más sencillas para analizar la cinética de adsorción de un material sobre un adsorbente consiste en trabajar con disoluciones del adsorbato a diferentes concentraciones, lo cual permite comparar la concentración del soluto antes y después de llegar al equilibrio con el adsorbente (Tubert & Talanquer, 1997).

El procedimiento consiste en preparar disoluciones a diferentes concentraciones, y poner en contacto, mediante agitación, un volumen conocido de la disolución con un peso determinado de adsorbente. Cada cierto tiempo se toma una muestra de la solución y se determina la concentración de compuesto restante en la misma. Esto se repite hasta alcanzar el tiempo de equilibrio, que corresponde al tiempo en que la concentración de adsorbato de las muestras se vuelve constante (ver Figura 1.8), indicando que el

adsorbente ha alcanzado su estado de saturación. La concentración restante en la solución a este tiempo de equilibrio corresponderá a la concentración de equilibrio del soluto (C_e) (Tubert & Talanquer, 1997).

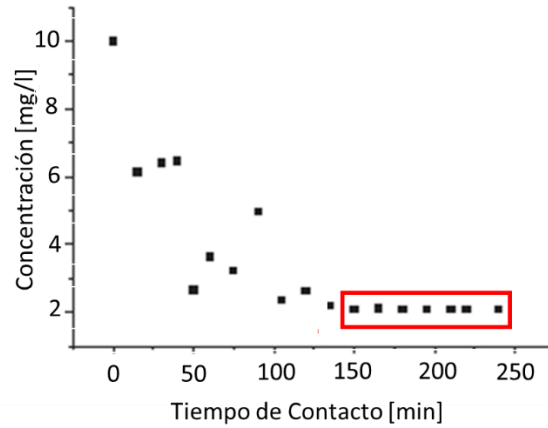


Figura 1.8. Gráfica de Concentración de Solute en la Solución vs Tiempo

(Fuente: Sfaksi, Azzouz, & Abdelwahab, 2014)

A partir de esta concentración de equilibrio, se puede determinar la cantidad de sustancia que fue adsorbida por el adsorbente en el equilibrio mediante la siguiente fórmula (Krika & Farouk, 2015):

$$C_s = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V_{sion}}{m_{ads}} \quad (1.1)$$

Donde:

C_s : Concentración de equilibrio de soluto adsorbido en el adsorbente [mg/g]

C_0 : Concentración inicial de la solución [mg/ml]

C_e : Concentración de equilibrio del soluto en solución [mg/ml]

m_{ads} : Peso del adsorbente [g]

V_{sion} : Volumen de la disolución [ml]

A partir de los datos recolectados durante la experiencia se predice si la cinética de adsorción del adsorbato en el adsorbente es de pseudo primer orden o de pseudo segundo orden, mediante la aplicación de las ecuaciones linealizadas del modelo cinético de Langergen (Sfaksi et al., 2014):

- **Pseudo Primer Orden:**

$$\log(C_s - C_t) = \log(C_s) - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (1.2)$$

- **Pseudo Segundo Orden:**

$$\frac{t}{C_t} = \frac{1}{k_2 \cdot C_s^2} + \frac{1}{C_s} \cdot t \quad (1.3)$$

Donde:

C_t : Concentración de soluto adsorbido en el adsorbente a un tiempo t [mg/g]. Se obtiene utilizando la relación (1.1), sustituyendo C_s por C_t y C_e por la concentración de soluto restante en solución en un tiempo t .

k_1 : Constante de velocidad de adsorción del modelo de pseudo primer orden [1/min]

k_2 : Constante de velocidad de adsorción del modelo de pseudo segundo orden [mg/g.min]

t : Tiempo [min]

Por otro lado, en el análisis de los procesos de adsorción los datos de equilibrio se expresan normalmente como **isotermas de adsorción** (Huerta, 1995). Las isotermas de adsorción son una representación gráfica que muestra la cantidad de adsorbato adsorbido por un adsorbente en función de las concentraciones de equilibrio del soluto (Roy et al., 1992). Éstas permiten estimar el grado de purificación que puede ser alcanzado, la cantidad de adsorbente requerido, y la sensibilidad del proceso respecto a la concentración del producto (Huerta, 1995).

Existen dos modelos ampliamente utilizados para describir las isotermas de adsorción: Langmuir y Freundlich (Shareef & Hamadamin, 2009).

El modelo de Langmuir viene definido por la siguiente ecuación linealizada (Shareef & Hamadamin, 2009):

$$\frac{C_e}{C_s} = \frac{1}{C_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{C_m} \quad (1.4)$$

Donde:

C_s : Cantidad de soluto adsorbido en el sorbente en el equilibrio [mg/g]

C_m : Cantidad máxima de soluto adsorbido en el adsorbente [mg/g]

K_L : Coeficiente de adsorción de Langmuir, relacionado con el coeficiente de energía libre de adsorción [ml/mg]

C_e : Concentración de equilibrio del soluto [mg/ml]

Por otro lado, el modelo de Freundlich viene descrito por la siguiente ecuación linealizada (Shareef & Hamadamin, 2009):

$$\log C_s = \log K_f + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \quad (1.5)$$

Donde:

K_f : Coeficiente de afinidad o intensidad de la adsorción de Freundlich [$\text{mg}^{1-n}\text{ml}^n/\text{g}$]. Valores bajos indican una baja adsorción del soluto en el adsorbente, mientras que valores altos indican una alta adsorción del soluto en el adsorbente.

n: Coeficiente de no linealidad de Freundlich [adimensional]. Si:

- $n > 1$: Se tendrá una relación lineal entre la concentración de adsorbato y su adsorción en el adsorbente.
- $n < 1$: Se tendrá una relación no lineal entre las concentraciones de adsorbato y su adsorción en el adsorbente.

1.2.1.2 Adsorción en el Corcho

Como ya se mencionó anteriormente, el corcho presenta el poder de adsorción, por lo cual es capaz de adsorber distintos contaminantes presentes en las aguas residuales. Diversos estudios realizados al respecto, han demostrado que los restos de corcho pueden ser utilizados para adsorber contaminantes poco biodegradables, como pesticidas y metales, presentes en soluciones acuosas:

- En el **2004**, **Chubar et al.**, determinaron las isothermas de adsorción del Cu(II), Zn(II) y Ni(II) en corcho. Para una solución inicial de 10 mg/l y 200 mg de corcho en polvo, a un pH aproximado de 6, obtuvieron que la capacidad máxima de adsorción del Cu(II) es de 0,09 mg/g, para el Zn(II) es de 0,1 mg/g y para el Ni(II) es de 0,1 mg/g. Para el caso particular del cobre, a un pH de 5,1, obtuvieron que el corcho es capaz de adsorber aproximadamente un 70,3% del Cu(II) en solución. Adicionalmente evaluaron el efecto que el pH generaba sobre el proceso de adsorción, y obtuvieron que la adsorción de los tres iones metálicos se veía favorecida por el aumento de esta variable. Debido a todos los resultados obtenidos, concluyeron que el corcho es un biomaterial que puede ser utilizado para adsorber estos iones metálicos.
- En el **2007**, **Rodríguez-Cruz et al.**, determinaron las isothermas de adsorción de varios pesticidas (metalaxil, linuron, clorpirifós, alacloro, dicamba y paraquat) en distintos tipos de madera (olmo, roble, pino, arce, álamo, nogal, haya). Para ello emplearon 100 mg de madera en forma de aserrín con 10 ml de la solución del pesticida correspondiente, a diferentes concentraciones, empleando un contador de centelleo líquido, marca Beckman LS6500, como método de detección de los pesticidas. Mediante las isothermas construidas determinaron las constantes de Langmuir, K_f y n . Los valores obtenidos de K_f , que representan una medida de la capacidad de adsorción que presenta el adsorbente (los tipos de madera) con respecto al adsorbato (los pesticidas), arrojaron resultados positivos de adsorción. A pesar de que el estudio no incluía el corcho como uno de sus adsorbentes, debido a que éste presenta una naturaleza similar a la de la madera, se espera que se comporte de una manera similar, lo que lleva a suponer que el mismo también será capaz de adsorber distintos pesticidas.
- En el **2011**, **Krika, et al.**, realizaron diversos experimentos, variando la temperatura, el diámetro de la partícula del corcho y el pH de la solución, para estudiar la adsorción de cadmio en el corcho.

Trabajando con 50 ml de una solución de 10mg/l de concentración inicial y 0,05 g de corcho en polvo, obtuvieron que la adsorción del cadmio en el corcho sigue una cinética de pseudo segundo orden, que la capacidad máxima de adsorción del cadmio es de 9,65mg/g a 20°C y de 14,77 mg/g a 40°C y que a 25°C el corcho es capaz de adsorber alrededor del 29,9% del cadmio en solución. Adicionalmente obtuvieron un tiempo de equilibrio de una hora, que el proceso de adsorción del cadmio en el corcho se ve favorecido por el aumento del pH, siendo 6 el pH óptimo, y que a menos diámetro de partícula del corcho, mayor es la adsorción conseguida.

- En el **2014, Sfaksi et al.**, realizaron un estudio de la cinética de adsorción de Cr(VI) en el corcho. Trabajaron con una solución de Cr(VI) de 10 mg/l de concentración inicial, un volumen de 1 l de solución y 1 g de corcho en polvo, a un pH de 5,86 y una temperatura de 25°C. El estudio arrojó que la adsorción sigue una cinética de pseudo segundo orden y obtuvieron una capacidad máxima de adsorción de Cr(VI) en el corcho de 6,064 mg/g. Adicionalmente estudiaron el efecto que el pH, la temperatura, el tamaño de partícula de corcho y la concentración inicial, provocan en el proceso de adsorción del Cr(VI) en el corcho, y obtuvieron que el pH es el parámetro que más influye.
- En el **2015, Tran et al.**, elaboraron un informe sobre los biosorbentes de bajo costo utilizados para remover contaminantes orgánicos presentes en el agua. En el informe concluyeron que el corcho puede ser utilizado para adsorber 4,4-DDT (pesticida organoclorado), a-cipermetrín (insecticida), acenafteno (utilizado para fabricar fungicidas y herbicidas), fluoreno (sustancia básica para producir pesticidas), quinoleína (utilizado para fabricar fungicidas), fluoranteno (sustancia básica para producir pesticidas), y antraceno (utilizado para producir insecticidas).
- En el **2017, Jové et al.**, evaluaron la capacidad de adsorción del corcho con respecto a tres pesticidas (tebuconazol, aldrina, clorpirifós) y dos metales pesados (níquel y cobre). Realizaron diversos experimentos de cinética de adsorción para analizar el efecto que el tamaño de la partícula de corcho, la temperatura y la presencia de materia orgánica, ocasionaban en el proceso de adsorción de los distintos contaminantes estudiados. Para los estudios de los pesticidas utilizaron 0,3 g de corcho granulado de 2-3 mm y 100 ml de solución de los pesticidas, y el método de determinación que emplearon fue una micro-extracción en fase sólida seguido de una cromatografía gas y finalmente de una espectrometría de masa. En cuanto a los estudios de los metales pesados, emplearon 0,06 g de corcho granulado de 2-3 mm y 20 ml de solución y el método de determinación que utilizaron fue una absorción atómica de llama. Las concentraciones de las soluciones utilizadas, variaron de acuerdo al ensayo. Obtuvieron un tiempo de equilibrio de 40 minutos, que a menor tamaño de la partícula del corcho se consigue mayor grado de adsorción de los contaminantes estudiados, que los residuos de corcho adsorben aldrina y clorpirifós a mayor grado que tebuconazole, que la presencia de materia orgánica elevada genera una disminución en el

desempeño para eliminar los iones metálicos pero no afecta la remoción de los pesticidas, y que la temperatura no afecta la adsorción ni de los pesticidas, ni de los iones metálicos. También realizaron pruebas piloto en humedales contruidos, tomando muestras a la entrada y a la salida y calculando el porcentaje de remoción obtenido para cada contaminante. Para esta experiencia se incluyó la medida de un cuarto pesticida (metalaxil). La experiencia se realizó en un humedal vertical y uno horizontal para comparar el desempeño conseguido por ambas configuraciones. Para esta parte de su investigación obtuvieron que los humedales horizontales conseguían alcanzar concentraciones más bajas de pesticidas y metales pesados en sus efluentes, que los humedales verticales. En general concluyeron que usando corcho como material granular en sistemas de humedales contruidos es posible eliminar, a gran medida, tanto los iones metálicos, como los pesticidas estudiados.

En base a lo explicado en esta sección se puede inferir que el uso de los restos de corcho como material granular de los sistemas de humedales contruidos, resulta una buena alternativa, con alto potencial de éxito, para eliminar contaminantes difícilmente biodegradables presentes en las aguas residuales. Esta aplicación es de principal interés para la industria vitivinícola, ya que permitiría que ésta se introdujera dentro de una economía circular.

1.3 Experiencias en Plantas Pilotos de Humedales Contruidos

Tal como se ha expuesto anteriormente en la introducción del informe, distintos investigadores de la Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la Universidad Politécnica de Catalunya (UPC) están participando actualmente en los proyectos Europeos LIFE REAGRITECH y LIFE ECORKWASTE. Para ello, han realizado 2 experiencias distintas mediante 2 plantas piloto ubicadas en el Instituto Politécnico del Campus de Terrassa (IPCT) (Ver Figura 1.9). Para fines de este informe, la planta piloto asociada a la primera experiencia, relacionada con el proyecto LIFE REAGRITECH, se denominó planta piloto 1 (PP1), y la planta piloto empleada en la segunda experiencia, relacionada con el proyecto LIFE ECORKWASTE, se denominó planta piloto 2 (PP2). A continuación se detallan las características de las plantas piloto y los procedimientos llevados a cabo en cada una de ellas para conseguir los datos que fueron suministrados y analizados en este TFM.



Figura 1.9. Ubicación de las Plantas Pilotos (Fuente: Aguilar, 2016b)

1.3.1 Experiencia en la Planta Piloto 1 (PP1)

La PP1 consiste de un depósito del agua residual (ARS) de 1000 l, 2 bombas peristálticas encargadas de distribuir el agua, 2 depósitos de alimentación (DA) de 60 l cada uno y de dos humedales (Ver Figura 1.10):

- Humedal vertical de corcho con granulometría de 3 mm (Ver Figura 1.11)
- Humedal vertical de grava con granulometría de 5 mm (Ver Figura 1.12)

Adicionalmente, a la salida de cada humedal se encuentra un depósito de salida, de 94 l cada uno.

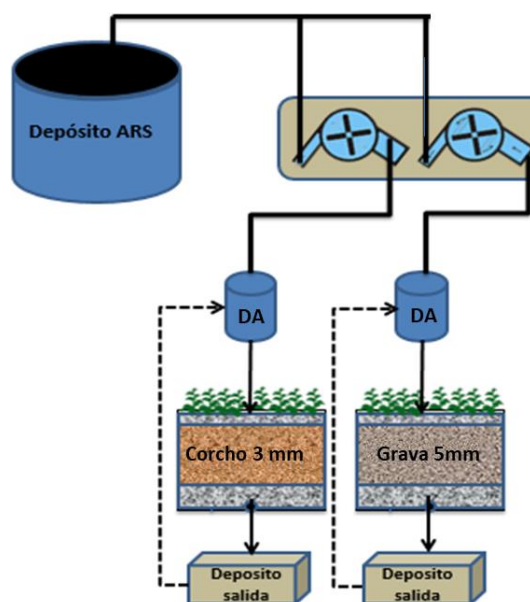


Figura 1.10. Esquema de la Planta Piloto 1 (Fuente: Aguilar, 2016b)

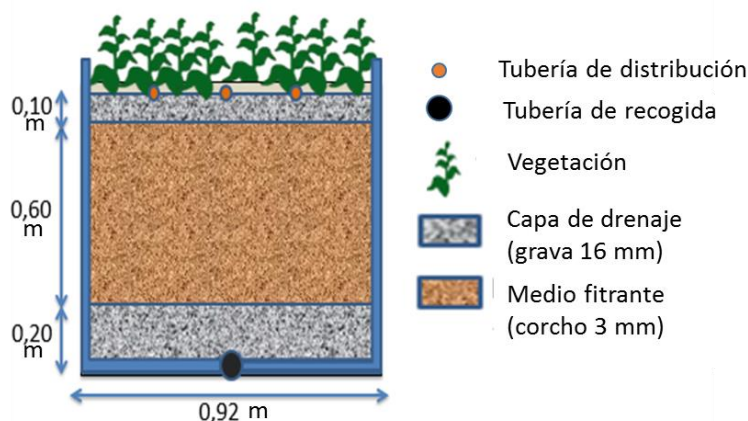


Figura 1.11. Esquema del Humedal Vertical de Corcho (Fuente: Aguilar, 2016b)

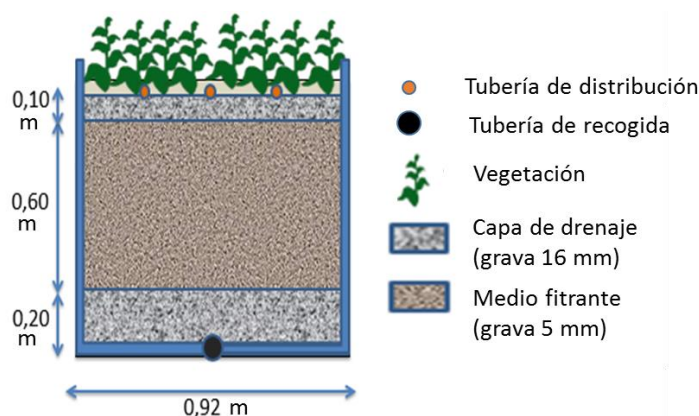


Figura 1.12. Esquema del Humedal Vertical de Grava (Fuente: Aguilar, 2016b)

Ambos tipos de humedales presentan una capa de drenaje, tanto por encima como por debajo del lecho, conformada por grava de mayor porosidad y tamaño (16 mm), la cual facilita una adecuada distribución del agua, tanto a la entrada como a la salida del humedal, a fin de evitar circuitos preferentes y mayores riesgos de colmatación (García & Corzo, 2008). Adicionalmente, en el humedal de corcho, la capa superior de drenaje ayuda a someter peso sobre el lecho, evitando así que el corcho flote y se escape por la parte superior del sistema.

La vegetación utilizada en los humedales de la PP1 fue el carrizo (*phragmites australis*), por ser un tipo de vegetación a la cual se tenía acceso y que resulta adecuado para este tipo de sistemas (ver sección 1.1.1).

La experiencia llevada a cabo en esta PP1, por los investigadores de la Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la UPC, consistió de diferentes procedimientos, los cuales permitieron obtener datos que se analizaron en este TFM. Dichos procedimientos se describen a continuación y los datos que se obtuvieron al realizar los mismos, se presentan en el Anexo A.

1.3.1.1 Preparación del Agua Residual Sintética

Ambos humedales fueron regados con un agua residual sintética, la cual fue preparada en el IPCT semanalmente. El objetivo del agua residual sintética de la PP1 es que presentara contaminantes que típicamente se encuentran en aguas residuales, como por ejemplo DQO, DBO y nutrientes (nitrógeno y fósforo). Por esta razón, para prepararla se añadió fertilizante líquido universal (marca Eroski Basic) para aportar nutrientes y micronutrientes, y azúcar (marca Azucarera) y harina fina de maíz (marca Maizena) para aportar materia orgánica (DQO y DBO) (Aguilar, 2016b).

La cantidad a preparar se basó en los litros que debían ser dosificados durante los 5 días laborables (de lunes a viernes) y seguían una relación base de 3 litros de fertilizante, 150 gramos de azúcar y 300 gramos de harina fina de maíz por cada litro de agua residual preparada. El agua base utilizada fue agua de los sistemas de abastecimiento (Argel & Aguilar, 2016). Una vez añadidos los componentes, el agua era agitada durante 15 minutos.

1.3.1.2 Régimen de los Humedales

Se realizaron 5 campañas, en las cuales se fue variando el caudal de entrada. En la Tabla 1.2 se puede ver el caudal utilizado para cada una de las campañas.

Tabla 1.2. Caudal Dosificado en cada Campaña (Fuente: Argel & Aguilar, 2016)

Número de Campaña	Caudal [l/d]
1	50
2	75
3	100
4	150
5	200

Antes de comenzar con las campañas de muestreo se regaron los humedales durante dos semanas con 25 l/d, para estabilizar los mismos. Una vez culminadas las dos semanas de acondicionamiento se comenzaron a dosificar los 50 l/d correspondientes a la primera campaña. Cada campaña duró 4 semanas, en las cuales se regaron los humedales de lunes a viernes, resultando en un total de 20 días de riego por campaña. Las tomas de muestras se realizaron los últimos tres días de cada campaña, de manera que el humedal tuviera suficiente tiempo para alcanzar condiciones estables (Argel & Aguilar, 2016).

Cada día, previo al inicio del riego de los humedales, el agua del depósito era agitada por 15 minutos para asegurar la homogenización de la mezcla.

1.3.1.3 Toma de Muestras y Caracterización del Agua de Salida de los Humedales

La toma de muestras se realizó a la entrada del sistema al arrancar la dosificación del día y a la salida de cada uno de los humedales. La muestra de entrada se tomaba del depósito de agua residual (ARS) y las

muestras de salida se tomaban, una hora y media después de que se arrancaba la dosificación del día (tiempo correspondiente al tiempo de retención de los humedales), desde los depósitos de salida de cada uno de los humedales (Aguilar, 2016b).

Para tomar las muestras, se utilizaron tubos Falcón de 500 ml, de plástico, identificados con marcador indeleble (Ver Figura 1.13) (Aguilar, 2016b).

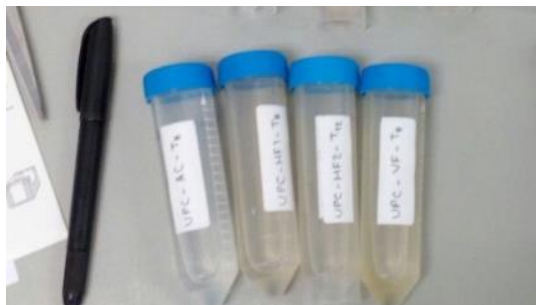


Figura 1.13. Tubos Falcón Utilizados para Tomar las Muestras (Fuente: Fotografía por Lorena Aguilar, 2017)

Como ya se mencionó en el punto anterior, se tomaron muestras durante tres días consecutivos, los últimos días de cada una de las campañas (Aguilar, 2016b). Éstas fueron muestras simples, de manera que reflejaran las condiciones del medio en un momento concreto.

Una vez tomadas las muestras se determinaron las concentraciones de los distintos contaminantes mediante kits de determinación de la compañía Merck KgaA. En la Tabla 1.3, se pueden encontrar los kits utilizados para cada contaminante.

Tabla 1.3. Kits e Instrumentos Utilizados para Determinar las Concentraciones de los Distintos Contaminantes (Fuente: Argel & Aguilar, 2016)

Contaminante	Kit o Instrumento de Determinación Utilizado
DQO	Equipo Spectroquant NOVA 60 – Referencia 1.14541 .0001
DBO ₅	OxiTop IS 12-6, marca WTW
Amonio	Equipo Spectroquant NOVA 60 – Referencia 1.14559.0001
Nitratos	Equipo Spectroquant NOVA 60 – Referencia 1.01842.0001
Nitrógeno Total	Equipo Spectroquant NOVA 60 – Referencia 1.14763.0001
Fósforo Total	Equipo Spectroquant NOVA 60 – Referencia 1.14729.0001

Las concentraciones de los diferentes contaminantes, que se obtuvieron mediante el uso de los distintos kits, fueron reportadas en tablas Excel y proporcionadas como datos a utilizar para realizar este TFM. Los mismos se pueden encontrar en el Anexo A.

1.3.2 Experiencia en la Planta Piloto 2 (PP2)

El sistema de la PP2 consiste de un tanque de alimentación (PT) de 120 l, dos bombas peristálticas encargadas de dosificar el agua, dos tanques de distribución (De) y dos humedales que utilizan corcho de granulometría de 2-3 mm, como material granular:

- Humedal vertical de 0,80 m de altura y 0,25 m de radio, el cual está relleno con aproximadamente 49 kg de corcho.
- Humedal horizontal de 0,60 m de ancho, 1,20 m de longitud y 0,50 m de altura, el cual está relleno con aproximadamente 61 kg de corcho.

Adicionalmente, cada humedal cuenta con un tanque de depósito (Ds) de 90 l cada uno, donde se recogen las aguas efluentes (Ver Figura 1.14) (Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la UPC, 2017b).

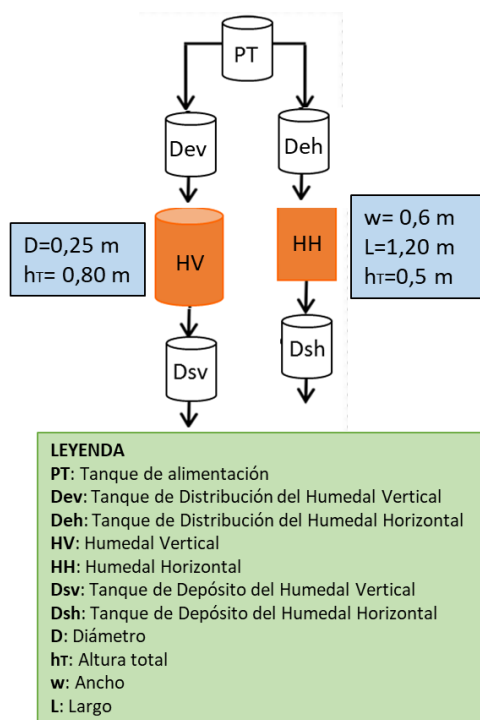


Figura 1.14. Esquema de la Planta Piloto 2 (Fuente: Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la UPC, 2017)

La vegetación utilizada en los humedales de la PP2 fue el carrizo (*phragmites australis*), por ser un tipo de vegetación a la cual se tenía acceso y que resulta adecuado para este tipo de sistemas (ver sección 1.1.1).

La experiencia llevada a cabo en esta PP2, por los investigadores de la Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la UPC, consistió de diferentes procedimientos, los cuales permitieron obtener datos que se analizaron en este TFM. Dichos procedimientos se describen a continuación y los datos que se obtuvieron al realizar los mismos, se presentan en el Anexo C.

1.3.2.1 Preparación del Agua Residual Sintética

Ambos humedales fueron regados con un agua residual sintética, la cual fue preparada en el IPCT. El objetivo del agua residual sintética de la PP2 es que presentara contaminantes propios de las aguas residuales vitivinícolas, como por ejemplo, pesticidas y metales. Por esta razón, para prepararla se añadieron tres pesticidas (clorpirifós, tebuconazole y metalaxil), y dos metales pesados (níquel y cobre).

Los pesticidas añadidos eran de marca Pestanal analytical standard Sigma-Aldrich (referencia: 45395, 32013 y 32012, respectivamente), el níquel era Nickel (II) cloruro hexahidratado de marca Pharmapur Sharlab, y el cobre era cobre (II) cloruro dihidratado, extra puro de marca Pharmapur Sharlab (Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la UPC, 2017b).

Para preparar el agua residual sintética a utilizar, se rellenó el tanque de alimentación con 80 l del agua base, la cual correspondía a agua residual proveniente de la empresa vitivinícola Codornú, la cual ha sido sometida previamente en la misma empresa, a un tratamiento primario y secundario. A esta agua base, se le añadieron 0,5 mg/l de cada uno de los pesticidas y 0,5 mg/l de cada metal pesado. Una vez añadidos los diferentes contaminantes, se agitó el agua durante 10 minutos (Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la UPC, 2017b).

1.3.2.2 Régimen de los Humedales

Se realizó una sola campaña de 4 semanas, en las cuales se regaron los humedales 4 veces a la semana (cada dos días), resultando en un total de 16 días de riego. La campaña consistió de dos etapas: una etapa de contaminación y una etapa de descontaminación. Los primeros 8 días se regaron los humedales con el agua residual sintética que fue preparada. Posteriormente, los últimos 8 días de la campaña, los humedales fueron regados con agua residual base sin haber sido contaminada por los pesticidas y los metales pesados, es decir con agua residual de la empresa vitivinícola Codornú “pura”(Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la UPC, 2017b).

En ambas etapas, cada día de riego, se dosificaron 20 l en el humedal horizontal y 40 l en el vertical.

Cada día antes de regar, el agua en el depósito era agitada durante 15 minutos para asegurar la homogenización de la mezcla.

1.3.2.3 Toma de Muestras y Caracterización del Agua de Salida de los Humedales

Se tomaron muestras los 16 días que duró la campaña. La toma de muestras se realizó a la entrada del sistema (tanques de distribución), al arrancar la dosificación del día, y a la salida de cada uno de los humedales (tanques de depósito). Para tomar las muestras a la salida, se esperaban cuatro horas y media desde que se arrancaba la dosificación del día (tiempo correspondiente al tiempo de retención de los humedales). Se realizaron tres tipos de muestreo (Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la UPC, 2017b):

- **Muestreo de Contaminantes Típicamente Encontrados en Aguas Residuales (UPC):** Una vez a la semana, se recogió, en tubos Falcón de 250 ml debidamente etiquetados, una muestra simple del agua afluente y efluente de los humedales, para determinar las concentraciones de DQO, DBO₅,

amonio, nitrato, nitrógeno total y fósforo total (Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la UPC, 2017b).

Para obtener la concentración de cada uno de estos contaminantes, se emplearon los mismos kits e instrumentos de determinación que en la PP1 (ver Tabla 1.3) (Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la UPC, 2017b).

- **Muestreo de Metales (Centro Tecnológico de Manresa - CTM):** Los días 2, 6, 8, 12 y 16 de riego, se recogió una muestra simple del agua afluyente y efluente de los humedales en tubos Falcón de 50 ml debidamente etiquetados (Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la UPC, 2017b).

Una vez recogidas las muestras, se le añadió a cada una, 3 gotas de ácido nítrico Suprapur con una pipeta Pasteur, y se guardaron en una nevera hasta el final del ensayo. Posteriormente fueron enviadas al CTM para que ellos determinaran la concentración de metales en cada una de las muestras (Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la UPC, 2017b), mediante una espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (Jové et al., 2017).

- **Muestreo de Pesticidas (ICSuro):** Diariamente, exceptuando los días 13, 14 y 15 de riego, se recogió una muestra simple del agua afluyente y efluente de los humedales en botellas de vidrio de 40 ml debidamente etiquetadas (Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la UPC, 2017b).

Antes de cerrar las botellas de muestra se colocó un papel aluminio en la boca de las mismas. Una vez cerradas se guardaron en una nevera hasta el final del ensayo. Posteriormente fueron enviadas al ICSuro para que ellos determinaran la concentración de pesticidas en cada una de las muestras (Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la UPC, 2017b).

Para determinar las concentraciones, primero realizaron una extracción previa de los pesticidas mediante una micro-extracción en fase sólida, para posteriormente, obtener las concentraciones por medio de una cromatografía gas (CG) seguida de una espectrometría de masa (MS) (Jové et al., 2017).

Las concentraciones de los diferentes contaminantes, que se obtuvieron mediante los distintos procesos de determinación, fueron reportadas en documentos Excel y proporcionadas como datos a utilizar para realizar este TFM. Los mismos se pueden encontrar en el Anexo C.

2 METODOLOGÍA

En este capítulo se exponen los procedimientos utilizados para obtener los resultados que permitieron validar los planteamientos y objetivos del TFM.

2.1 Cinética de Adsorción del Metalaxil en el Corcho

Para determinar la cinética de adsorción del metalaxil en el corcho, previamente fue necesario poner a punto un método para la determinación de este compuesto.

En base a la disponibilidad de equipos en el laboratorio del Departamento de Ingeniería Química y el laboratorio Docente y de Investigación del Medio Ambiente, de la UPC del Campus Terrassa, y a la bibliografía consultada referente a la determinación de metalaxil adsorbido (Wanyika (2013)), se decidió probar la idoneidad de un método espectrofotométrico.

Tanto para poner a punto el método de determinación del metalaxil, como para determinar la cinética de adsorción del mismo en el corcho, se realizaron diversos **procedimientos experimentales**, los cuales se describen con detalle a continuación:

2.1.1 Determinación de la Longitud de Onda de Trabajo

- Se preparó una solución stock de metalaxil de 100 mg/l, disolviendo 10 mg de metalaxil en 100 ml de agua destilada y se introdujo una muestra de la misma en una cubeta de cuarzo para obtener el espectro correspondiente mediante un espectrofotómetro UV-1800, marca Shimadzu.
- A partir del espectro del metalaxil, se estableció la longitud de onda de trabajo identificando la longitud de onda a la cual se obtenía la absorbancia más elevada del espectro.

2.1.2 Construcción de la Recta de Calibrado

El procedimiento llevado a cabo para construir la recta de calibrado se basó en el procedimiento descrito por Martín et al. (n.d.) en su publicación “Operaciones básicas en análisis químico, farmacéutico y medioambiental”.

- A partir de la solución stock de 100 mg/l preparada previamente, se prepararon soluciones de metalaxil a diferente concentración: 30 mg/l, 20 mg/l, 15 mg/l, 10 mg/l, 5 mg/l, 4 mg/l, 3 mg/l, 2 mg/l y 1 mg/l. Para ello se utilizó la siguiente relación (Instituto Junin, 2001):

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad (2.1)$$

Donde:

C_1 : Concentración de la disolución base [mg/l]

V_1 : Volumen a tomar de la disolución base [ml]

C_2 : Concentración de la disolución requerida [mg/l]

V_2 : Volumen a preparar [ml]

En la Tabla 2.1 se puede observar un resumen de cómo se obtuvieron cada una de las soluciones, y en la Figura 2.1 se pueden ver las soluciones preparadas.

*Tabla 2.1 Preparación de las Soluciones Utilizadas para Construir la Recta de Calibrado
(Fuente: Elaboración Propia, 2017)*

Concentración de la Disolución Requerida [mg/l]	Concentración de la Disolución Base [mg/l]	Volumen a Preparar [ml]	Volumen a Tomar de la Disolución Base [ml]
30	100	100	30
20	100	100	20
15	30	50	25
10	20	100	50
5 ⁽¹⁾	10	100	50
	100	500	25
4	5	25	20
3	5	25	15
2	5	25	10
1	5	10	2

Nota (1): Se prepararon dos soluciones con concentración de 5 mg/l, para tener suficiente solución para poder realizar los estudios de cinética con una solución de esta concentración.



*Figura 2.1. Soluciones de Metalaxil Preparadas a Diferentes Concentraciones
(Fuente: Elaboración Propia, 2017)*

- Se midió la absorbancia de cada disolución a la longitud de onda de trabajo, mediante un espectrofotómetro UV-1800, marca Shimadzu.

- Se graficó la absorbancia vs la concentración de la dilución y se construyó la recta de calibrado, ajustando los datos a una línea recta en Excel mediante una aproximación por mínimos cuadrados (ver Figura 2.2).

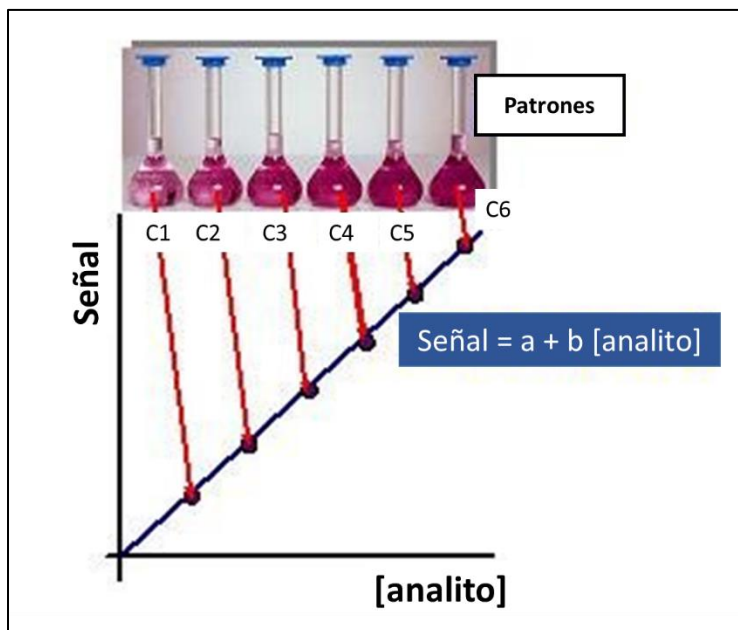


Figura 2.2. Construcción de una Recta mediante Mínimos Cuadrados (Fuente: Martín et al., n.d.)

2.1.3 Determinación Teórica del Porcentaje Máximo de Adsorción del Corcho

Se tomaron tres estudios: Rodríguez-Cruz et al. (2007), Krika et al. (2011) y Sfaksi et al. (2014), y mediante un análisis de los resultados que obtuvieron durante sus investigaciones y el uso de diferentes funciones de Microsoft Excel®, se calcularon valores orientativos del porcentaje máximo de adsorción del corcho, para así determinar si el estudio de la cinética podría llevarse a cabo utilizando una solución de metalaxil de concentración inicial de 5 mg/l.

2.1.4 Estudio de la Interferencia Ocasionada por la Materia Orgánica que Libera el Corcho

El corcho es un adsorbente que libera materia orgánica, y por ello, resultó necesario estudiar la posible interferencia que ésta podría ocasionar en la determinación del metalaxil mediante un método espectrofotométrico UV-V. Para ello se siguieron los siguientes pasos:

- Se colocaron 100 mg de corcho de granulometría 2-3 mm proporcionado por el Instituto Catalán del Suro (ICSuro) (Ver Figura 2.3) y 10 ml de agua destilada en un vaso precipitado.



*Figura 2.3. Corcho Utilizado para Realizar las Distintas Pruebas Experimentales
(Fuente: Fotografía Propia, 2017)*

- Se agitó la muestra, mediante un agitador magnético Agimatic-N de marca P-Selecta (Ver Figura 2.4), a aproximadamente 60 rpm, durante 30 minutos.



*Figura 2.4. Agitación del Corcho para Estudiar la Interferencia Ocasionada por la Materia Orgánica que Libera
(Fuente: Fotografía Propia, 2017)*

- Se vertió el agua en un tubo de ensayo y se centrifugó por aproximadamente 5 minutos, en una centrifugadora JP Selecta Mixtasel, Modelo Cd07000575.
- Se midió la absorbancia de la solución a la longitud de onda de trabajo en un espectrofotómetro UV-1800, marca Shimadzu.

2.1.5 Lavado del Corcho

Para disminuir la posible interferencia ocasionada por la materia orgánica que libera el corcho, se decidió lavar el mismo antes de emplearlo para realizar los estudios de cinética de adsorción. Se siguieron dos

procedimientos de lavado distintos: mediante tiempos de lavado y mediante ciclos de lavado. A continuación se explican ambos procedimientos:

2.1.5.1 Mediante Tiempos de Lavado

- En un vaso precipitado se colocaron los 100 mg de corcho utilizados en el ensayo de la interferencia ocasionada por la materia orgánica que libera el corcho (sección 2.1.4) y se le agregaron 10 ml de agua destilada.
- Se agitó, mediante un agitador magnético Agimatic-N de marca P-Selecta, a aproximadamente 60 rpm, durante 2 horas y 30 minutos.
- Se vertió el agua en un tubo de ensayo y se centrifugó por aproximadamente 5 minutos, en una centrifugadora JP Selecta Mixtasel, Modelo Cd07000575.
- Se midió la absorbancia de la solución a la longitud de onda de trabajo en un espectrofotómetro UV-1800, marca Shimadzu.
- Se repitió el procedimiento variando la cantidad de tiempo de agitación hasta alcanzar un tiempo total de lavado de 18,5 horas. Los 100 mg de corcho utilizados fueron los mismos durante todo el procedimiento, mientras que los 10 ml de agua destilada se fueron renovando con cada tiempo de lavado.
- Se tomaron 9 g de corcho nuevo y 900 ml de agua destilada y se mantuvieron en agitación a 60 rpm durante 48 horas en un agitador magnético Agimatic-N de marca P-Selecta (Ver Figura 2.5).



Figura 2.5. Limpieza del Corcho Durante 48 Horas de Lavado (Fuente: Fotografía Propia, 2017)

- Se vertió una muestra del agua en un tubo de ensayo y se centrifugó por aproximadamente 5 minutos, en una centrifugadora JP Selecta Mixtasel, Modelo Cd07000575.
- Se midió la absorbancia de la solución a la longitud de onda de trabajo en un espectrofotómetro UV-1800, marca Shimadzu.

2.1.5.2 Mediante Ciclos de Lavado

- Se colocaron 10 g de corcho sin lavar en una columna y se la agregaron 50 ml de agua destilada (Ver Figura 2.6).



Figura 2.6. Limpieza del Corcho Mediante Ciclos de Lavado (Fuente: Fotografía Propia, 2017)

- Se esperó a que el agua atravesara la columna (aproximadamente 46 segundos) y se recolectó en un vaso precipitado.
- Se midió la absorbancia de la solución a la longitud de onda de trabajo en un espectrofotómetro UV-1800, marca Shimadzu.
- Se repitió el proceso 25 veces. Los 10 g de corcho utilizados fueron los mismos durante todo el procedimiento, mientras que los 50 ml de agua destilada se fueron renovando con cada ciclo de lavado.

2.1.6 Estudio de la Cinética de Adsorción del Metalaxil en el Corcho

El procedimiento llevado a cabo para realizar este experimento se basó en las metodologías utilizadas por Sfaksi et al. (2014) y por Krika et al. (2016), empleando la relación de baño utilizada por Rodríguez-Cruz et al. (2007):

- Se preparó una muestra de metalaxil añadiendo en un vaso precipitado, 100 mg de corcho lavado durante 48 horas y 10 ml de una solución de metalaxil de concentración inicial de 5 mg/l.

- Se preparó una muestra de referencia (muestra control) añadiendo en un vaso precipitado, 100 mg de corcho lavado durante 48 horas y 10 ml de agua destilada.
- Se agitaron ambas muestras a 60 rpm, mediante un agitador mecánico Agimatic-N de marca P-Selecta, durante 2 minutos (Ver Figura 2.7).



Figura 2.7. Estudio de la Cinética de Adsorción del Metalaxil en el Corcho: Muestra Control y Muestra de Metalaxil (Fuente: Fotografía Propia, 2017)

- Se vertió la solución de la muestra de metalaxil y de la muestra control, en tubos de ensayo y se centrifugaron por aproximadamente 5 minutos, en una centrifugadora JP Selecta Mixtasel, Modelo Cd07000575.
- En un espectrofotómetro UV-1800, marca Shimadzu, se midió la absorbancia de ambas soluciones a la longitud de onda de trabajo.
- Se determinó la concentración de metalaxil de la muestra, mediante la recta de calibrado construida anteriormente.
- Se repitió el procedimiento para tiempos de agitación de: 4, 5, 10, 15, 60, 90, 120 y 240 minutos. Cada una de las pruebas se hizo por duplicado. Para cada ensayo se renovaron los 100 mg de corcho, los 10 ml de solución de metalaxil, y los 10 ml de agua destilada.

Los resultados obtenidos a partir de todas estas pruebas se pueden observar en el apartado 3.1 de este informe.

2.2 Desempeño de los Humedales con Corcho para Eliminar Contaminantes Típicamente Encontrados en Aguas Residuales

Para evaluar el desempeño de los humedales con corcho para eliminar contaminantes típicamente encontrados en aguas residuales, se utilizaron diferentes funciones de Microsoft Excel® para realizar un análisis de los datos de la PP1 proporcionados por la Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la Universidad

Politécnica de Catalunya, los cuales obtuvieron bajo el marco del proyecto europeo LIFE REAGRITTECH (ver Anexo A). Para ello:

- Se calculó el porcentaje de eliminación de los contaminantes típicamente encontrados en las aguas residuales (DQO, DBO₅, amonio, nitrato, nitrógeno total y fósforo total) que se alcanzó al emplear humedales verticales de corcho y de grava.
- Se revisó la calidad de los datos otorgados a partir de los primeros resultados obtenidos.
- Se recalculó el porcentaje de eliminación utilizando únicamente los datos de calidad adecuada.
- Se calculó la desviación estándar entre los datos de calidad adecuada, empleando la función STDEV de Microsoft Excel ®.
- Se compararon los dos tipos de humedales con respecto a su desempeño para remover distintos contaminantes típicamente encontrados en las aguas residuales.

Los resultados obtenidos a partir del análisis realizado se pueden encontrar en el apartado 3.2 de este documento.

2.3 Desempeño de los Humedales con Corcho para Eliminar Contaminantes de las Aguas Residuales de la Industria Vitivinícola

Para evaluar el desempeño de los humedales con corcho para eliminar contaminantes de las aguas residuales de la industria vitivinícola, se utilizaron diferentes funciones Microsoft Excel ® para realizar un análisis de los datos de la PP2 proporcionados por la Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la Universidad Politécnica de Catalunya, los cuales obtuvieron bajo el marco del proyecto europeo LIFE ECORKWASTE (ver Anexo C). Para ello:

- Se calculó el porcentaje de eliminación de los contaminantes típicamente encontrados en las aguas residuales vitivinícolas (DQO, DBO₅, amonio, nitrato, nitrógeno total, fósforo total, metalaxil, cobre y níquel) que se alcanzó al emplear humedales de corcho de diferente configuración geométrica (vertical y horizontal). Para realizar los cálculos del metalaxil, el cobre y el níquel, se utilizó una concentración de entrada teórica, debido a la indisponibilidad de los datos reales.
- Se compararon los dos tipos de humedales con respecto a su desempeño para remover distintos contaminantes típicamente encontrados en las aguas residuales vitivinícolas.
- Se compararon las concentraciones de los efluentes de los distintos contaminantes, de ambos humedales, con los valores límites de vertido establecidos en la legislación española y catalana.

Los resultados obtenidos a partir del análisis realizado se pueden encontrar en el apartado 3.3 de este documento.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos durante la elaboración del TFM.

3.1 Estudios de la Adsorción del Metalaxil en el Corcho

Como ya se ha mencionado anteriormente, las aguas residuales vitivinícolas se caracterizan, entre otros aspectos, por presentar una carga orgánica elevada, y por presentar trazas de metales pesados y pesticidas (ver sección 1.1). El metalaxil, el cual es un compuesto difícilmente biodegradable, es uno de los pesticidas que más se utiliza para impedir el crecimiento o eliminar los hongos o mohos que son perjudiciales para las plantaciones de la uva. Por esta razón, de manera de poder determinar si el corcho podría ser utilizado como soporte en los humedales que tratan aguas de este tipo de industrias, resultó necesario evaluar la adsorción de este fungicida en el mismo. Para ello, se requirió previamente poner a punto el método espectrofotométrico UV-V, el cual se utilizó para determinar las concentraciones de metalaxil durante los estudios realizados. A continuación se exponen los resultados obtenidos durante la puesta en punto del método de determinación y durante la llevada a cabo de los estudios de adsorción del metalaxil en el corcho.

3.1.1 Determinación de la Longitud de Onda de Trabajo

Se utilizó un espectrofotómetro UV-1800, marca Shimadzu, para obtener el espectro del metalaxil (Figura 3.1) y poder así determinar, mediante el mismo, la longitud de onda de trabajo del fungicida.



Figura 3.1. Espectro de la Solución de Metalaxil (Fuente: Fotografía Propia, 2017)

En la Figura 3.1 se pueden notar dos picos de absorbancia que representan las longitudes de onda a las cuales el espectrofotómetro detectó el metalaxil, los cuales están atribuidos a los enantiómeros R y S del compuesto (ver sección 1.1.1.4). Se tomó una longitud de onda de trabajo de **266,0 nm**, correspondiente al primer pico (Figura 3.2), ya que era el punto más elevado del espectro y por lo tanto se podía obtener su

valor fácilmente mediante una aplicación que presenta el espectrofotómetro, la cual identifica al punto más elevado del mismo. Adicionalmente, se tomó ese valor ya que se asemejaba a la longitud de onda de trabajo de 270 nm reportada y seleccionada por Wanyika (2013) para construir su recta de calibrado de metalaxil (ver punto 1.1.1.4).

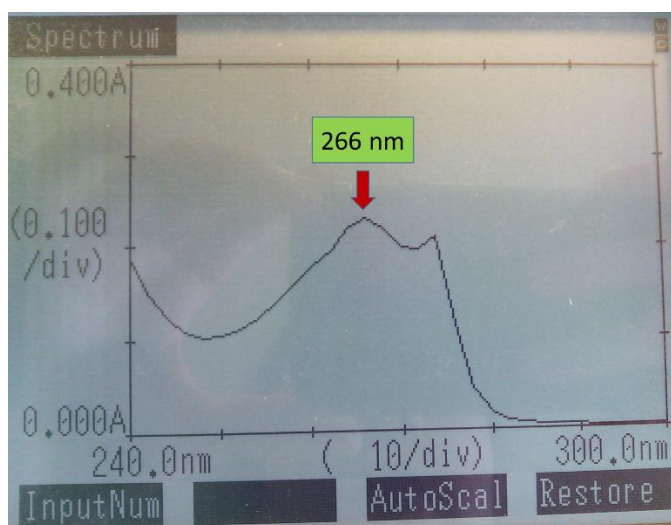


Figura 3.2. Detección de la Longitud de Onda de Trabajo (Fuente: Elaboración Propia, 2017)

3.1.2 Construcción de la Recta de Calibrado

En la Tabla 3.1 se reporta la absorbancia obtenida para cada una de las soluciones de metalaxil preparadas.

Tabla 3.1. Absorbancia de las Soluciones de Metalaxil a Distinta Concentración
(Fuente: Elaboración Propia, 2017)

Concentración [mg/l]	Absorbancia
0	0,000
1	0,010
2	0,005
3	0,009
4	0,010
5	0,013
10	0,025
15	0,032
20	0,043
30	0,065
100	0,229

En la Figura 3.3 se pueden observar de manera gráfica los datos reportados en la Tabla 3.1.

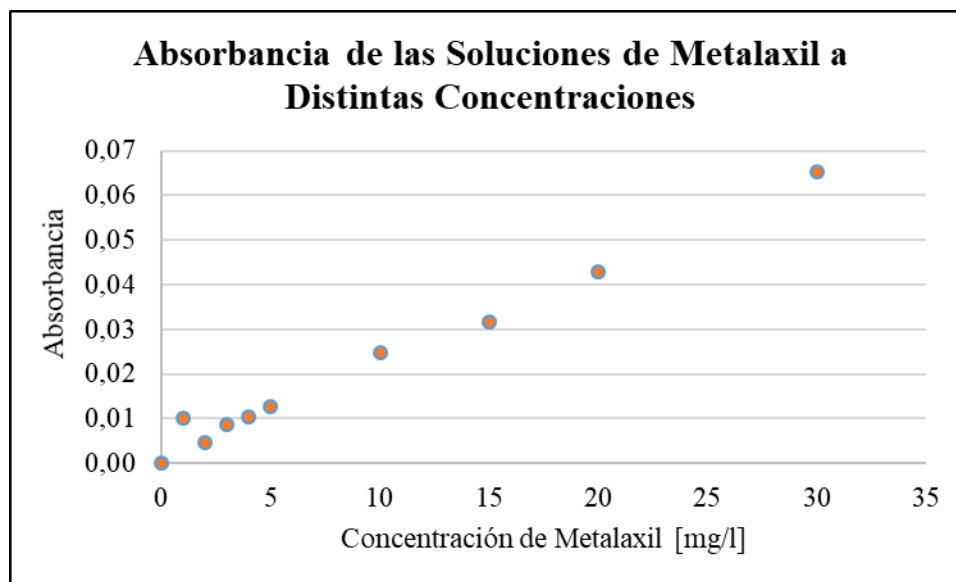


Figura 3.3. Representación de la Absorbancia de las Soluciones de Metalaxil a Distintas Concentraciones (Fuente: Elaboración Propia, 2017)

Es posible evidenciar que para un rango de 2 a 30 mg/l la curva pareciera comportarse como una recta. Sin embargo, también se puede notar que para una concentración de 1 mg/l este comportamiento ya no se cumple. Si no se consideran los puntos menores a 2 mg/l, se obtiene la Figura 3.4:

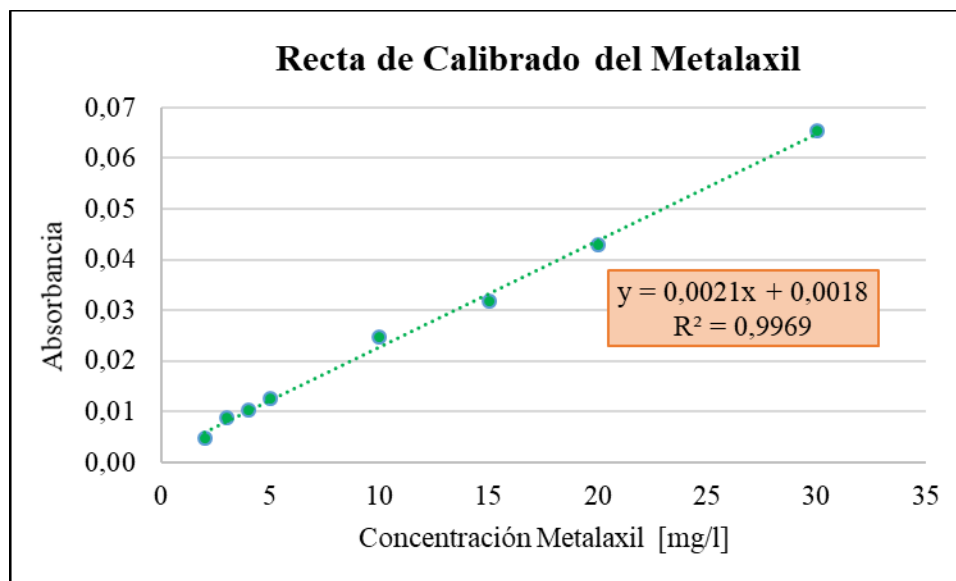


Figura 3.4. Recta de Calibrado del Metalaxil (Fuente: Elaboración Propia, 2017)

Se puede observar que efectivamente los puntos se comportan como una recta en el rango de concentraciones de 2 mg/l a 30 mg/l, ya que se obtiene un R^2 de aproximadamente 1 (0,9969) que indica una relación lineal confiable. Por esta razón, el rango de concentraciones con el que se trabajará será de 2 a 30 mg/l, y la recta de calibrado de trabajo vendrá definida por la siguiente ecuación de la recta:

$$y = 0,0021 * x + 0,0018 \quad (3.1)$$

Se conoce que Wanyika (2013) construyó una recta de calibrado para concentraciones más altas de metalaxil (de 50 a 800 mg/l) y la ecuación de la recta que obtuvo fue (ver sección 1.1.1.4):

$$y = 2,44 * x + 0,02 \quad (3.2)$$

Es importante señalar que las unidades de la pendiente son distintas en ambas rectas. En la relación 3.1, el valor está reportado en l/mg, mientras que en la ecuación 3.2 está expresado en ml/mg.

Comparando ambas ecuaciones de la recta, una vez realizadas las conversiones de unidades correspondientes, se puede notar que son coincidentes entre ellas.

3.1.3 Determinación Teórica del Porcentaje Máximo de Adsorción del Corcho

Como se mencionó anteriormente el rango de trabajo de la recta de calibrado se encuentra entre 2 mg/l y 30 mg/l, ya que a menores concentraciones la recta pierde linealidad. Por esta razón, resulta necesario verificar si el estudio de la cinética podrá llevarse a cabo utilizando una solución de metalaxil de concentración inicial de 5 mg/l. Para ello se analizaron 3 trabajos relacionados con estudios de adsorción que involucraban el corcho o el metalaxil (mencionados previamente en la sección 1.2.1.2), para determinar la máxima cantidad que el corcho podría llegar a adsorber del fungicida, y así comprobar si a medida que se lleva a cabo el estudio, la concentración de metalaxil que quedará en solución se mantendrá a concentraciones mayores o iguales a 2 mg/l.

No se encontró ningún trabajo en el cual se estudiara la adsorción del metalaxil en el corcho. Por esta razón, los estudios que se seleccionaron utilizan uno de los dos componentes: o metalaxil siendo adsorbido en otro adsorbente u otros adsorbentes siendo adsorbidos en el corcho. Se conoce que los mecanismos de adsorción que se llevan a cabo dependen tanto del adsorbato como del adsorbente utilizado, por lo cual es importante señalar que los resultados que se obtuvieron únicamente servirán como orientación de la cantidad de fungicida que el corcho podría llegar a adsorber.

3.1.3.1 Rodríguez-Cruz et al. (2007)

En su investigación, Rodríguez-Cruz et al., determinaron las isothermas de adsorción relacionadas con la adsorción de distintos tipos de pesticidas, entre ellos metalaxil, en distintos tipos de madera (ver punto 1.2.1.2).

Para determinar la cantidad de metalaxil que fue adsorbido por la madera se decidió utilizar la isoterma obtenida por Rodríguez-Cruz et al. (2007), para la madera del olmo (elm en inglés) (Figura 3.5), ya que de todos los tipos de madera utilizados, ésta presentaba el contenido de lignina más similar al del corcho: 26,9% y 27%, respectivamente. Otra razón por lo cual se eligió, fue que era la isoterma que presentaba la

mayor pendiente de todas, indicando que fue el tipo de madera que más cantidad de metalaxil adsorbió, y por lo tanto, la que arrojará el menor valor de concentración restante en solución.

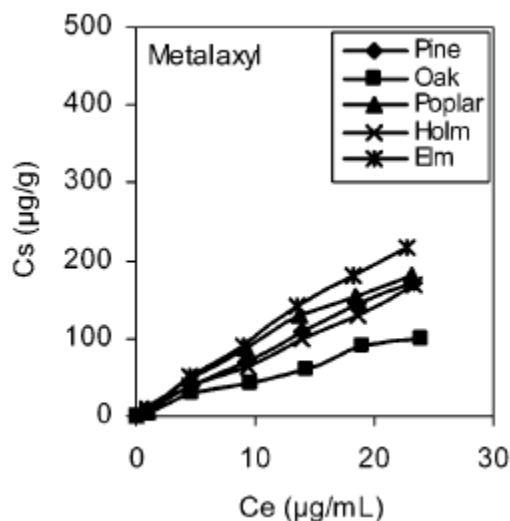


Figura 3.5. Isoterma de Adsorción del Metalaxil en Distintos Tipos de Madera
(Fuente: Rodríguez-Cruz et al., 2007)

Mediante la figura anterior se identificaron los valores de C_e que representan la cantidad de metalaxil en solución en el equilibrio (Figura 3.6) y conociendo que las concentraciones iniciales (C_0) de trabajo fueron 5, 10, 15, 20 y 25 mg/l, se determinó el porcentaje de metalaxil que fue adsorbido por el olmo mediante la siguiente relación:

$$\text{Porcentaje Adsorbido} = 100 - \left(\frac{C_e \cdot 100}{C_0} \right) \quad (3.3)$$

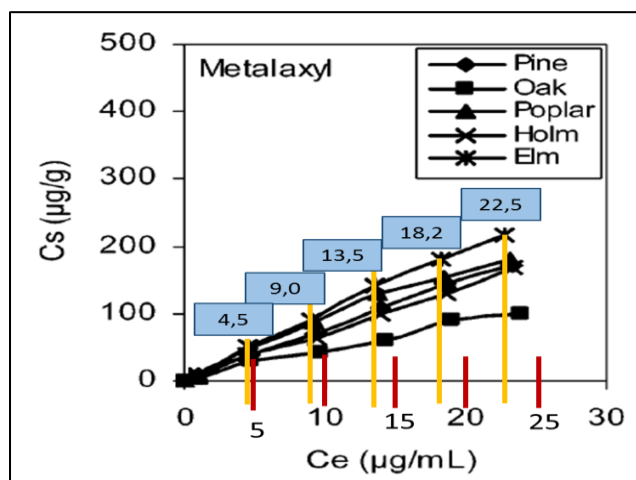


Figura 3.6. Identificación de la Cantidad de Metalaxil en Solución en el Equilibrio
(Fuente: Elaboración Propia, 2017)

Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Porcentaje Adsorbido en el Corcho según los Datos de Rodríguez-Cruz et al. (2007)
(Fuente: Elaboración Propia, 2017)

Concentración Inicial [mg/l]	Concentración de Equilibrio en Solución [mg/l]	Porcentaje Adsorbido en el Corcho [%]
25	22,5	10
20	18,2	9
15	13,5	10
10	9,0	10
5	4,5	10

Según los resultados, es posible notar que la cantidad máxima de metalaxil que podría llegar a adsorberse en el corcho es de un **10,00%**, es decir que si se trabaja con una concentración inicial de 5 mg/l, aproximadamente 4,5 mg/l quedarán en solución, que es una concentración a la cual la recta de calibrado se comporta como una recta.

Estos valores se pueden verificar mediante la comparación de la masa adsorbida empírica con la masa adsorbida teórica.

La masa adsorbida empírica se determina mediante la relación:

$$M_{adsem} = \text{Masa Inicial en Solución} - \text{Masa de Equilibrio en Solución}$$

$$M_{adsem} = C_0 \cdot V_{sion} - C_e \cdot V_{sion} \quad (3.4)$$

Donde V_{sion} es igual a 10 ml.

En la Tabla 3.3 se pueden observar los valores de masa adsorbida empírica para cada una de las concentraciones iniciales:

Tabla 3.3. Masa Adsorbida Empírica según los Datos de Rodríguez-Cruz et al. (2007)
(Fuente: Elaboración Propia, 2017)

Masa Inicial en Solución [mg]	Masa de Equilibrio en Solución [mg]	Masa Adsorbida Empírica [mg]
0,25	0,225	0,025
0,20	0,182	0,018
0,15	0,135	0,015
0,10	0,090	0,010
0,05	0,045	0,005

Por otro lado, la masa adsorbida teórica se obtiene multiplicando el peso del adsorbente (100 mg) por la concentración de metalaxil adsorbida en el corcho (C_s), la cual se calcula a partir de la forma linealizada de la ecuación de Freundlich (ecuación 1.5. descrita en la sección 1.2.1.1), utilizando los valores de K_f y n de la madera del olmo, reportados por Rodríguez-Cruz, et al. (2007): $k_f = 10,9 \mu\text{g}^{0,03} \text{ml}^{0,97} / \text{g}$ y $n = 0,97$.

En la Tabla 3.4 se pueden observar los valores de masa adsorbida teórica obtenidos para cada una de las concentraciones iniciales:

Tabla 3.4. Masa Adsorbida Teórica según los Datos de Rodríguez-Cruz et al. (2007)
(Fuente: Elaboración Propia, 2017)

C_e [mg/l]	C_s [mg/g]	Masa Adsorbida Teórica [mg]
22,5	0,22	0,022
18,2	0,18	0,018
13,5	0,14	0,014
9,0	0,09	0,009
4,5	0,05	0,005

Comparando ambos valores se obtiene que:

Tabla 3.5. Comparación entre la Masa Adsorbida Empírica y la Masa Adsorbida Teórica
(Fuente: Elaboración Propia, 2017)

Masa Adsorbida Empírica [mg]	Masa Adsorbida Teórica [mg]	Diferencia [mg]
0,025	0,022	0,003
0,018	0,018	0,000
0,015	0,014	0,001
0,010	0,009	0,001
0,005	0,005	0,000

Como es posible evidenciar, para todos los casos se obtiene que la masa adsorbida empírica es aproximadamente igual a la masa adsorbida teórica, por lo cual se comprueba que la adsorción de metalaxil en el olmo fue de aproximadamente un 10%, y que por lo tanto, no deberían surgir problemas para realizar el estudio de cinética a partir de una concentración inicial de 5 mg/l. De todas maneras es importante señalar, que éste es un valor orientativo, ya que los mecanismos de adsorción dependen de diferentes variables, entre ellas el tamaño de partícula del adsorbente, y en este estudio, la madera que utilizaron se encontraba en forma de aserrín, mientras que el corcho que se utilizará en los estudios de cinética de este TFM presenta una forma granulométrica de 2-3 mm.

3.1.3.2 Krika et al. (2011)

Krika et al. (2011), realizaron un experimento para estudiar la adsorción de iones cadmio en el corcho (ver sección 1.2.1.2). Una de las actividades que realizaron para ello, fue construir un gráfico de porcentaje de adsorción vs tiempo (Figura 3.7), mediante el cual obtuvieron que la cantidad máxima de iones de cadmio en solución que llegó a adsorber el corcho, fue de 29,9%.

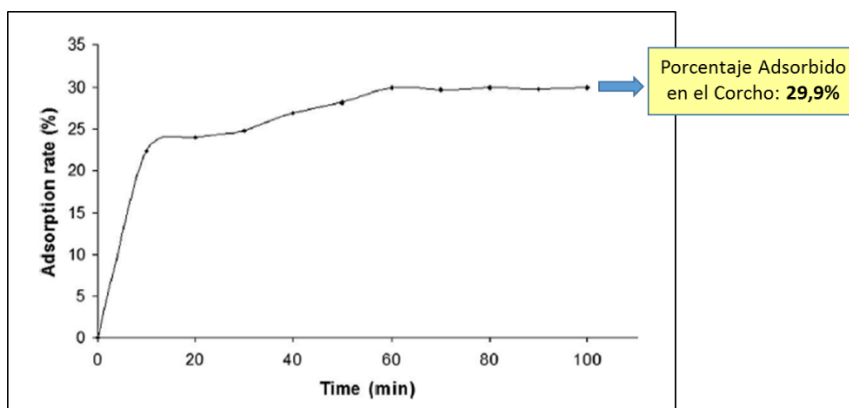


Figura 3.7. Efecto del Tiempo de Contacto en la Adsorción de Iones de Cadmio en el Corcho
(Fuente: Krika, et al., 2011)

A partir de ese valor, se puede determinar que el **70,10%** de la concentración inicial de cadmio se mantuvo en solución. Por lo tanto, si se inicia con una solución de 5 mg/l, la concentración aproximada que quedará en solución será de 3,5 mg/l que es una concentración que se encuentra dentro del rango de trabajo de la recta de calibrado. Hay que recordar que este valor es únicamente orientativo porque el mecanismo de adsorción que se llevará a cabo será diferente de acuerdo al adsorbato que se utilice, ya que los iones de cadmio son especies cargadas y de menor tamaño, mientras que las moléculas de metalaxil no presentan carga y son más grandes. Adicionalmente, en todos los estudios de adsorción de cinética consultados (ver sección 1.2.1.2), se obtuvo que a menor tamaño de la partícula de adsorbente, mayor es el grado de adsorción que se consigue y el corcho utilizado en este experimento se encontraba en forma de polvo, mientras que el que se utilizará en los estudios de cinética de este TFM presenta una forma granulométrica de 2-3 mm. Por lo tanto, se sospecha que debido a todas estas características, la cantidad máxima de metalaxil que realmente se adsorberá será menor.

3.1.3.3 Sfaksi et al. (2014)

En este trabajo se estudió la cinética de adsorción de Cr(VI) en el corcho (ver sección 1.2.1.2). Aplicando la relación 1.1 (ver sección 1.2.1.1), y utilizando una concentración inicial de metalaxil de 10 mg/l, un volumen de 1 l de solución, 1 g de corcho, y una C_s de 6,064 mg/g, se calculó el valor de la concentración de equilibrio en solución (C_e). Al realizar este cálculo se obtuvo un valor de C_e igual a 3,936 mg/l.

Mediante la misma relación empleada en la evaluación del estudio de Rodríguez-Cruz et al. (2007) (ecuación 3.3), se determinó que el porcentaje de Cr(VI) que fue adsorbido por el corcho fue de **39,36%**. Por lo tanto, si se trabaja con una concentración inicial de 5 mg/l, la concentración aproximada que quedará en solución será de 2 mg/l, que es la concentración mínima a la cual la curva de calibrado aún se comporta como una recta. De todas maneras, al igual que sucede con los resultados obtenidos a partir del estudio de Krika et al. (2011), se espera que la cantidad real de metalaxil que se adsorberá será menor, debido a que

los iones de Cr(VI) presentan carga y son más pequeños, mientras que las moléculas de metalaxil no presentan carga y son de mayor tamaño, y a que el corcho utilizado en los estudios de Sfaksi et al. (2014), se encontraba en forma de polvo, mientras que el que se utilizará en los estudios de cinética de este TFM presenta una forma granulométrica de 2-3 mm.

En resumen, de acuerdo al análisis realizado a los tres estudios, se intuye que no deberían haber inconvenientes en realizar el estudio de cinética del metalaxil en el corcho con una solución de concentración inicial de 5 mg/l, ya que de acuerdo a los porcentajes máximos de adsorción del corcho obtenidos la concentración que quedará en solución debería ser mayor o igual a 2 mg/l, por lo cual será posible mantenerse dentro del rango de concentraciones a la cual la recta de calibrado fue determinada. De todas maneras, resulta importante recalcar que los valores obtenidos son únicamente orientativos, ya que los mecanismos de adsorción dependen del tipo de adsorbato y adsorbente utilizados, de la proporción entre ambos, del tamaño de partícula del adsorbente, entre otras variables.

3.1.4 Estudio de la Interferencia Ocasionada por la Materia Orgánica que Libera el Corcho

Debido a que el corcho libera materia orgánica, resulta necesario comprobar si la misma generará algún tipo de interferencia al realizar el estudio de la cinética de adsorción, mediante el empleo de un espectrofotómetro UV-V.

Se tomaron los 10 ml de agua destilada que se pusieron en contacto durante 30 minutos con 100 mg de corcho y al medir la absorbancia a la longitud de onda de trabajo (266 nm), se obtuvo un valor de 0,387. Debido a que la absorbancia del agua destilada es igual a cero (0), el haber obtenido un valor distinto a éste, implica que la materia orgánica que libera el corcho sí generará una interferencia en las medidas.

Esta interferencia debe eliminarse para poder determinar las concentraciones reales de metalaxil en solución al momento de realizar los estudios de cinética de adsorción. Para ello se tienen dos opciones:

- 1) Lavar el corcho hasta que deje de liberar materia orgánica, es decir, hasta que la absorbancia de la solución de agua destilada después de estar en contacto con el corcho, alcance un valor de cero (0), y utilizar este corcho lavado para realizar los estudios de cinética de adsorción.
- 2) Determinar la absorbancia asociada a la materia orgánica liberada en cada tiempo de ensayo, y sustraerla de la absorbancia obtenida para las soluciones de metalaxil. Para ello, cada ensayo debe realizarse utilizando una muestra de metalaxil (corcho con una solución de metalaxil a concentración inicial de 5 mg/l), y una muestra control o blanco (corcho con agua destilada), intentando garantizar que ambas muestras sean sometidas a las mismas condiciones (tiempo de contacto, velocidad de agitación, etc.).

De estas dos opciones, inicialmente, se seleccionó el lavar el corcho previamente a utilizarlo como adsorbente, ya que el objetivo de los ensayos de cinética a realizar, es estudiar cómo interactúa el corcho por sí solo con el metalaxil, eliminando cualquier influencia externa y adicional.

3.1.5 Lavado del Corcho

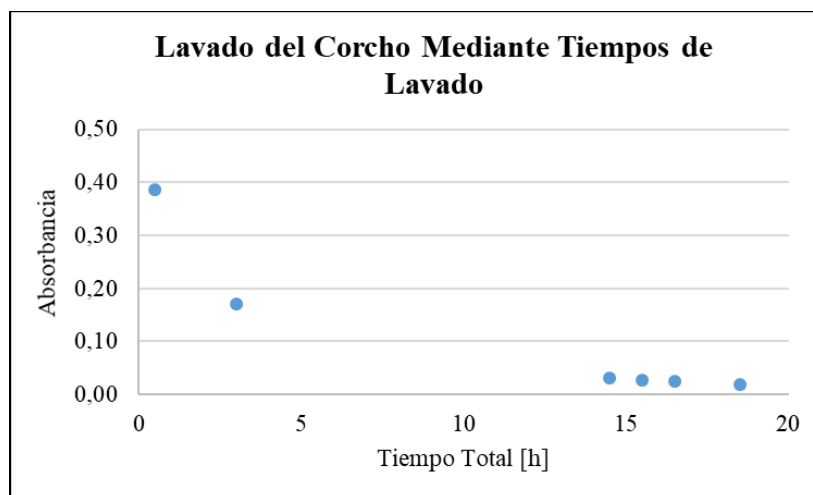
Como ya se mencionó en la sección anterior, para eliminar la interferencia que genera la materia orgánica que libera el corcho se decidió lavar el corcho a utilizar para realizar los estudios. A continuación se exponen los resultados obtenidos durante los lavados realizados.

3.1.5.1 Lavado del Corcho Mediante Tiempos de Lavado

En la Tabla 3.6 y en la Figura 3.8 se pueden observar los valores de la absorbancia de las soluciones del lavado de corcho que se obtuvieron a medida que el tiempo de lavado aumentaba. Estas absorbancias fueron medidas a la longitud de onda de trabajo de 266 nm, la cual fue determinada previamente (ver apartado 3.1.1).

*Tabla 3.6. Absorbancia de las Soluciones del Lavado de Corcho Mediante Tiempos de Lavado
(Fuente: Elaboración Propia, 2017)*

Tiempo Total [h]	Absorbancia
0,5	0,387
3,0	0,170
14,5	0,031
15,5	0,028
16,5	0,025
18,5	0,019



*Figura 3.8. Absorbancia de las Soluciones del Lavado de Corcho Mediante Tiempos de Lavado
(Fuente: Elaboración Propia, 2017)*

No hay valores intermedios entre las 3 y las 14,5 horas, debido a que el espectrofotómetro no fue calibrado previamente a la toma de medidas, y por lo tanto, los resultados obtenidos no eran fiables. Sin embargo, de todas maneras es posible observar, que la absorbancia de las soluciones va disminuyendo a medida que se aumenta el tiempo de lavado del corcho.

Debido a esta tendencia se decidió lavar el corcho durante 48 horas. Después del lavado de 48 horas la absorbancia obtenida fue de 0,016, el cual es un valor similar al valor obtenido a las 18,5 horas de lavado (0,019). En base a este resultado, se concluyó que se alcanzó un punto en que el tiempo necesario para lograr disminuir una unidad de la absorbancia, es cada vez mayor, y por lo tanto, para lograr alcanzar una absorbancia de cero, el tiempo de lavado requerido sería sumamente elevado. Por esta razón, para eliminar la interferencia ocasionada por la materia orgánica liberada, se decidió llevar a cabo ensayos utilizando la segunda opción mencionada en la sección 3.1.4. Esta opción consiste en realizar los estudios de cinética de adsorción utilizando tanto una muestra de metalaxil (corcho con una solución de metalaxil a concentración inicial de 5 mg/l), como una muestra control (corcho con agua destilada). De esta forma será posible sustraer la absorbancia que arroje la solución de la muestra control, la cual estará asociada a la materia orgánica que genera la interferencia, de la absorbancia obtenida en las soluciones de metalaxil. Para realizar estos estudios se utilizó el corcho que había sido lavado parcialmente durante 48 horas, de manera que la interferencia ocasionada fuera la menor posible.

3.1.5.2 Estudio de la Cinética de Adsorción del Metalaxil en el Corcho utilizando Corcho Parcialmente Lavado Mediante Tiempos de Lavado

Llevando a cabo los experimentos de cinética de adsorción utilizando 100 mg del corcho parcialmente lavado, y 10 ml de solución de metalaxil de concentración inicial de 5 mg/l, fue posible determinar la concentración de metalaxil restante en solución a distintos tiempos. Debido a que la materia orgánica liberada genera una interferencia, el experimento también se llevó a cabo con una muestra de agua destilada con corcho para que proporcionara el valor base de absorbancia a sustraer de la absorbancia obtenida en la muestra de metalaxil.

En la Tabla 3.7 se reportan, a distinto tiempos de contacto, las absorbancias obtenidas para las soluciones de metalaxil y las soluciones de las muestras control, la diferencia entre ellas, y la concentración de metalaxil en solución asociada a esa absorbancia, de acuerdo a la recta de calibrado determinada previamente (ver sección 3.1.2). Las absorbancias de ambas soluciones se obtuvieron a la longitud de onda de trabajo de 266 nm (ver apartado 3.1.1).

Tabla 3.7. Concentración de Metalaxil en Solución a Distintos Tiempos Usando Corcho Parcialmente Lavado Mediante Tiempos de Lavado – Agitación Mecánica (Fuente: Elaboración Propia, 2017)

Tiempo [min]	Absorbancia Metalaxil	Absorbancia Control	Diferencia de Absorbancia	Concentración [mg/l]
2	0,051	0,047	0,004	1,05
	0,049	0,042	0,007	2,48
4	0,242	0,158	0,084	38,90
	0,214	0,147	0,067	30,81
5	0,058	0,052	0,006	2,00
	0,075	0,048	0,027	12,00
10	0,061	0,068	-0,007	-4,19
	0,080	0,052	0,028	12,48
15	0,073	0,060	0,013	5,33
	0,073	0,067	0,006	2,00
60	0,093	0,068	0,025	11,05
	0,073	0,195	-0,122	-58,71
90	0,169	0,142	0,027	12,00
120	0,160	0,171	-0,011	-6,10
	0,166	0,159	0,007	2,48
240	0,183	0,236	-0,053	-26,10
	0,219	0,229	-0,010	-5,62

Es posible observar que prácticamente ningún valor de concentración de metalaxil obtenido resulta adecuado, ya que:

- El 29,4% de las concentraciones son negativas (sombreadas de amarillo). Estos resultados implican que la absorbancia de la solución control fue mayor que la de la solución de metalaxil, cuando lo esperado es lo contrario, ya que la solución de metalaxil, además de presentar la interferencia proporcionada por la materia orgánica del corcho, contiene cantidades de metalaxil.
- El 41,2% de las concentraciones son mayores que la concentración inicial (5 mg/l) (sombreadas de rojo). En todos los casos, las concentraciones deberían ser menor o igual a la inicial, ya que una proporción del fungicida es adsorbido en el corcho y éste no presenta metalaxil en su composición, como para liberarlo y aumentar su concentración en la solución.
- El 5,9% de las concentraciones dan menor a 2 mg/l (sombreada de gris), es decir que no resultan fiables porque se salen del rango de concentraciones de trabajo bajo la cual se determinó la recta de calibrado (de 2 a 30 mg/l).
- Sólo el 23,5% de las pruebas dan resultados apropiados (sombreadas de verde).

Estos resultados se pueden deber a que la forma de agitación (agitación mecánica) utilizada para realizar los experimentos no era la más apropiada para mantener condiciones homogéneas, ya que algunos pedazos

de corcho se quedaban flotando, otros se mantenían en el vórtice, entre otras situaciones. Por esta razón, se realizaron algunas pruebas con un mezclador rotativo el cual permite mantener las condiciones de agitación más homogéneas. El mezclador rotativo utilizado fue un Intellimixer: RM-2M, de marca Elmi (Figura 3.9) y las muestras se agitaron a 50 rpm.



Figura 3.9. Pruebas de Cinética de Adsorción Utilizando un Mezclador Rotativo
(Fuente: Fotografía Propia, 2017)

En la Tabla 3.8 se pueden observar los resultados obtenidos al emplear un agitador rotativo.

Tabla 3.8. Concentración de Metalaxil en Solución a Distintos Tiempos Usando Corcho Parcialmente Lavado Mediante Tiempos de Lavado – Mezclador Rotativo (Fuente: Elaboración Propia, 2017)

Tiempo [min]	Absorbancia Metalaxil	Absorbancia Control	Diferencia de Absorbancia	Concentración [mg/l]
5	0,039	0,021	0,018	7,71
	0,041	0,023	0,018	7,71
30	0,035	0,060	-0,025	-12,76
	0,038	0,034	0,004	1,05
240	0,111	0,141	-0,030	-15,14
	0,193	0,138	0,055	25,33

Como se puede observar, utilizando un agitador rotativo tampoco se obtuvieron resultados adecuados. Se intuye que la razón de ello es que a pesar de que el corcho presenta un tamaño más o menos uniforme de 2-3 mm, no todos los pedazos presentan la misma forma y tamaño, y por lo tanto, liberan materia orgánica de distinta manera, lo que no permite que el proceso sea replicable en su totalidad y evita que con la sustracción de la medida de la solución control se obtenga la concentración real de metalaxil en solución.

Otro aspecto que se puede observar, tanto en las pruebas en que se utilizó el agitador mecánico, como en las se utilizó el agitador rotativo, es que la absorbancia obtenida en las soluciones control es mayor a la obtenida en los ensayos de lavado realizados previamente, en los cuales luego de las 48 horas de lavado la absorbancia reportada era de 0,016 (ver sección 3.1.5.1). Esto lleva a deducir que el lavado del corcho tampoco se llevó a cabo de una forma homogénea, lo cual es otra razón que justifica el por qué los resultados obtenidos durante los experimentos fueron incongruentes con lo esperado, ya que de acuerdo al grado de

lavado que haya recibido cada pedazo de corcho, la cantidad de materia orgánica disponible que poseía para liberar, era diferente.

Debido a que no es posible garantizar que los pedazos de corcho que se agregan para llevar a cabo las pruebas sean idénticos en tamaño, forma y grado de lavado, no será posible determinar las concentraciones de metalaxil mediante este método y por ende, no se pueden llevar a cabo los experimentos de cinética de adsorción. Por esta razón, se decidió probar si un lavado del corcho mediante ciclos de lavado, permitiría lograr un lavado del corcho más homogéneo, de manera de poder obtener mejores resultados (ver sección 3.1.5.3).

3.1.5.3 Lavado del Corcho Mediante Ciclos de Lavado

Debido a que con el lavado de corcho mediante tiempos de lavado no se logró alcanzar una absorbancia igual a cero y tampoco se logró realizar un lavado homogéneo, se decidió probar mediante un método de ciclos de lavado, para intentar lograr alguna de las dos condiciones y así poder realizar los estudios de cinética de adsorción. Se realizaron 25 ciclos iniciales para evaluar el comportamiento del lavado y posteriormente decidir si continuar con más. En la Tabla 3.9 se pueden observar los valores de absorbancia obtenidos para las soluciones de cada muestra de cada ciclo de lavado. Estas absorbancias se midieron a la longitud de onda de trabajo (266 nm).

Tabla 3.9. Absorbancias de las Soluciones del Lavado de Corcho Mediante Ciclos de Lavado
(Fuente: Elaboración Propia, 2017)

Ciclo de Lavado	Absorbancia	Ciclo de Lavado	Absorbancia	Ciclo de Lavado	Absorbancia
1	1,780	11	0,132	21	0,133
	1,779		0,130		0,145
	1,778		0,135		0,140
2	1,409	12	0,120	22	0,148
	1,389		0,123		0,147
	1,397		0,121		0,149
3	0,571	13	0,093	23	0,060
	0,558		0,091		0,060
	0,562		0,092		0,058
4	0,407	14	0,091	24	0,068
	0,409		0,090		0,068
	0,401		0,090		0,068
5	0,355	15	0,113	25	0,045
	0,355		0,113		0,046
	0,350		0,114		0,048
6	0,375	16	0,068		
	0,377		0,066		
	0,378		0,066		
7	0,211	17	0,072		
	0,214		0,073		
	0,213		0,073		
8	0,179	18	0,082		
	0,178		0,082		
	0,181		0,082		
9	0,194	19	0,075		
	0,197		0,074		
	0,191		0,075		
10	0,135	20	0,133		
	0,130		0,145		
	0,131		0,140		

Para graficar el comportamiento, se utilizó un valor promedio calculado a partir de las tres medidas de absorbancia obtenidas para cada muestra. En la Tabla 3.10 se reportan los valores de absorbancia promedio de las soluciones de cada muestra de ciclo de lavado, los cuales se encuentran graficados en la Figura 3.10.

Tabla 3.10. Absorbancia Promedio de las Soluciones del Lavado de Corcho Mediante Ciclos de Lavado
(Fuente: Elaboración Propia, 2017)

Ciclo de Lavado	Absorbancia	Ciclo de Lavado	Absorbancia	Ciclo de Lavado	Absorbancia
1	1,779	11	0,132	21	0,139
2	1,398	12	0,121	22	0,148
3	0,564	13	0,092	23	0,059
4	0,406	14	0,090	24	0,068
5	0,353	15	0,113	25	0,046
6	0,377	16	0,066		
7	0,213	17	0,073		
8	0,179	18	0,082		
9	0,194	19	0,075		
10	0,132	20	0,139		

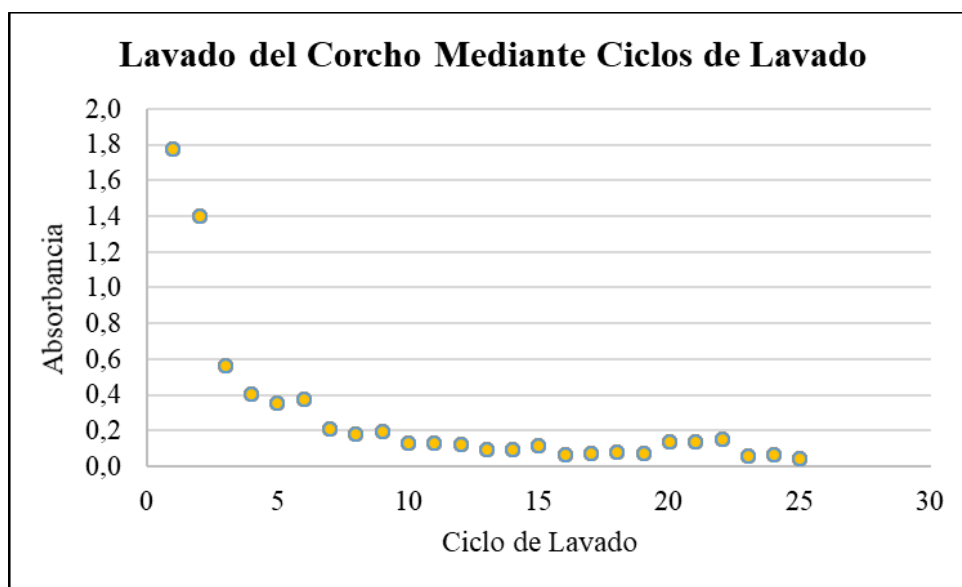


Figura 3.10. Absorbancia Promedio de las Soluciones del Lavado de Corcho Mediante Ciclos de Lavado
(Fuente: Elaboración Propia, 2017)

Como es posible observar, efectivamente hubo una disminución en la absorbancia de las soluciones, lo que indica que el corcho se fue lavando a medida que transcurría cada ciclo de lavado. Adicionalmente, se ve que las diferencias entre absorbancias en los lavados iniciales son mayores que las que se dan con los lavados posteriores, revelando que el corcho libera mayor cantidad de materia orgánica en los primeros lavados, y que a medida que éstos transcurren, las cantidades liberadas disminuyen. Este comportamiento era el esperado, ya que el objetivo de los lavados es que el corcho libere su contenido de materia orgánica, hasta lograr que no libere o que libere muy poca cantidad.

Adicionalmente, al realizar la experiencia en el laboratorio, fue posible notar visualmente cómo a medida que transcurrían los lavados, la muestra de agua que se obtenía era menos coloreada (ver Figura 3.11).

Aunque es cierto que la coloración de éstas, no tiene por qué tener relación con la absorbancia medida, debido a que la coloración se detecta a una longitud de onda del espectro visible, mientras que las absorbancias se determinaron a una longitud de onda del espectro UV, en este caso fue posible establecer que efectivamente existía una relación entre la disminución de la coloración y la disminución de la absorbancia.



Figura 3.11. Muestras de Agua Obtenidas Durante el Lavado del Corcho Mediante Ciclos de Lavado (Fuente: Fotografía Propia, 2017)

A partir del lavado N° 15 la absorbancia comienza a oscilar (Figura 3.12). Este comportamiento puede deberse a que el lavado de corcho no se realizó de forma homogénea, ya que se generaron caminos preferentes en la columna del corcho, a que en los últimos lavados se crearon unas burbujas grandes al echar el agua, y a que una porción del corcho fue movilizándose (flotando) con cada lavado, mientras que otra porción se quedó estática durante todo los lavados.

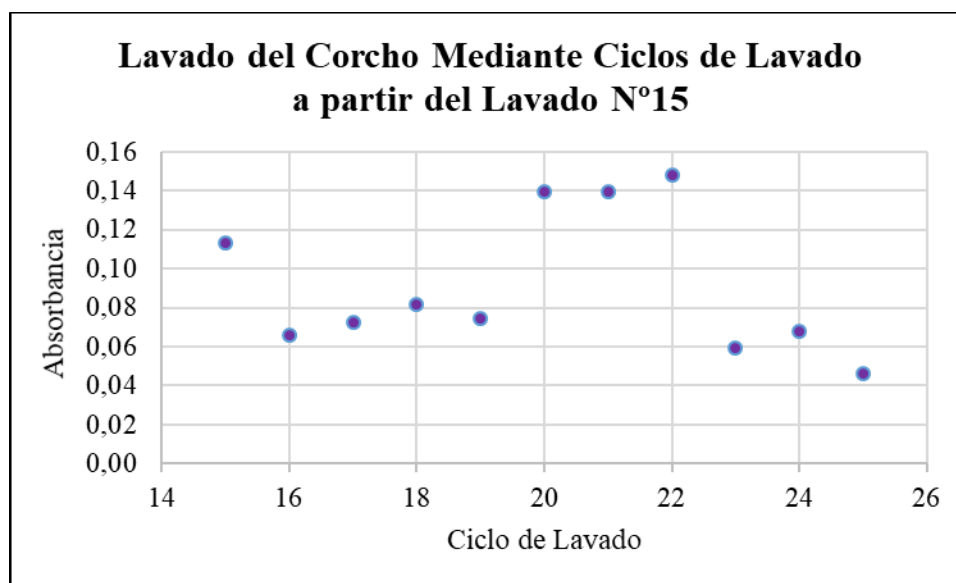


Figura 3.12. Absorbancia de las Soluciones del Lavado de Corcho Mediante Ciclos de Lavado a partir del Lavado N°15 (Fuente: Elaboración Propia, 2017)

Para comprobar la homogeneidad del lavado, se tomaron 100 mg del corcho lavado por este método, se les añadió 10 ml de agua destilada y se dejaron en contacto durante 24 horas en un mezclador rotativo. Se realizaron dos muestras y al finalizar las 24 horas se midió la absorbancia de las soluciones resultantes de cada una de ellas (Tabla 3.11).

Tabla 3.11. Absorbancia de las Soluciones de las Muestras que Utilizaron Corcho Lavado Mediante Ciclos de Lavado Luego de Ser Sometidas a Rotación por 24 Horas (Elaboración Propia, 2017)

Muestra	Absorbancia
1	0,398
2	0,698

Es posible notar que a pesar de que ambas muestras se sometieron a las mismas condiciones, la cantidad de materia orgánica liberada en cada una de ellas fue muy diferente, lo que demuestra que efectivamente el lavado no fue realizado de forma homogénea. Otro aspecto que debe resaltarse es que la absorbancia que se había obtenido después de los 25 ciclos de lavado era de 0,05, es decir que la absorbancia aumentó considerablemente al someter el corcho a un proceso de agitación como el que tendría que experimentar al llevar a cabo los estudios de cinética de adsorción. Estos resultados indican que aunque se suponga que el corcho ha sido lavado correctamente debido a la obtención de absorbancias bajas, éste todavía puede contener bastante materia orgánica para liberar. Adicionalmente, lleva a suponer que cuando el corcho es sometido a algún tipo de proceso de movimiento, por ejemplo, una agitación, el roce que se da entre los pedazos de corcho favorece a que éste libere mayores cantidades de materia orgánica.

La combinación de todos los resultados obtenidos durante esta parte práctica no proporcionan fiabilidad en el método de lavado, ya que demuestran que el lavado no fue realizado de forma homogénea, y que por lo tanto, al realizar los estudios de cinética utilizando una solución control, se presentará el mismo problema encontrado al realizar las pruebas con el corcho lavado mediante tiempos de lavado, ya que la cantidad de materia orgánica que ésta liberará, no corresponderá con la cantidad de materia orgánica que liberará la solución de metalaxil, y por lo tanto, se obtendrán errores al determinar la concentración real de metalaxil restante en la solución.

Por lo tanto, de acuerdo a los resultados obtenidos, se puede inferir que el uso de un método espectrofotométrico UV-V no resulta adecuado para la determinación de las concentraciones de metalaxil cuando se trabaja con un adsorbente que libera materia orgánica. Sin embargo, debido a que se obtuvo una recta de calibrado adecuada, este método económico y sencillo sí podría emplearse para determinar las concentraciones de metalaxil, si las mismas se encuentran por encima de los 2 mg/l y si no se trabaja con un adsorbente que libere materia orgánica, como por ejemplo, el carbón activado. Esto es un hallazgo importante, ya que por lo general los métodos de detección de metalaxil que se utilizan son complejos y costosos (ver sección 1.1.1.4).

3.2 Desempeño de los Humedales con Corcho como Material Granular para Eliminar Contaminantes Típicamente Encontrados en Aguas Residuales – Planta Piloto 1

Para poder determinar si los humedales construidos de corcho como material granular pueden ser utilizados para tratar las aguas residuales vitivinícolas, primero se decidió evaluar si podrían utilizarse para lograr

remover aquellos contaminantes típicamente encontrados en aguas residuales, como lo son la materia orgánica y los nutrientes. El material granular que comúnmente se utiliza en los humedales es la grava. Por esta razón, la evaluación se realizó utilizando tanto un humedal de corcho, como uno de grava, para poder comparar diferencias entre los comportamientos de ambos tipos de humedales para remover este tipo de contaminantes. Para ello se emplearon los datos obtenidos mediante la experiencia llevada a cabo en la PP1 (ver sección 1.3.1). A continuación se describen los resultados obtenidos al realizar este estudio.

3.2.1 Porcentaje de Eliminación

Para evaluar el desempeño de los humedales verticales construidos en cuanto a su capacidad para remover los contaminantes que típicamente se encuentran en las aguas residuales, se utilizaron datos obtenidos bajo el marco del proyecto LIFE REAGRITTECH proporcionados por la Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la Universidad Politécnica de Catalunya (Ver Anexo A). Como ya se explicó anteriormente en el apartado 1.3.1, para obtener estos datos, miembros de este instituto, realizaron pruebas piloto con humedales verticales tanto de corcho, como de grava. Los ensayos consistieron de 5 campañas a caudal de entrada diferente, en las cuales se tomaron muestras tanto a la entrada como a la salida, durante 3 días consecutivos una vez transcurrido suficiente tiempo para que éstos alcanzasen condiciones estacionarias (alrededor de 17 días).

A partir de estas medidas proporcionadas, se determinó el porcentaje de eliminación de cada contaminante alcanzado por cada tipo de humedal, cada día de toma de muestra, empleando la siguiente relación:

$$\% = \frac{C_s \cdot 100}{C_e} \quad (3.5)$$

Donde:

C_s : Concentración de salida del contaminante [mg/l]

C_e : Concentración de entrada del contaminante [mg/l]

Una vez obtenido el porcentaje de eliminación para cada día de toma de muestra, se calculó un porcentaje de eliminación promedio para cada una de las campañas. En la Tabla 3.12 es posible observar los porcentajes de remoción de cada medida y los porcentajes de remoción promedio. En el Anexo A se pueden encontrar los valores de entrada y de salida de cada muestra analizada, a partir de los cuales se obtuvieron estos porcentajes.

Tabla 3.12. Porcentajes de Remoción de los Distintos Contaminantes Típicamente Presentes en Aguas Residuales Obtenidos Utilizando Humedales Construidos de Diferente Material Granular (Fuente: Elaboración Propia, 2017)⁽¹⁾

Medición	Corcho						Grava					
	DQO [%]	DBO ₅ [%]	Amonio [%]	Nitratos [%]	N Total [%]	P Total [%]	DQO [%]	DBO ₅ [%]	Amonio [%]	Nitratos [%]	N Total [%]	P Total [%]
Campaña 1 (Q=50 l/d)												
Medida 1	48,51	30,00	-17,13	-44,14	10,45	49,98	84,65	60,00	-2,75	-24,14	-2,49	-44,79
Medida 2	53,28	52,94	-31,38	-9,28	29,54	50,77	94,67	64,71	-8,75	35,05	17,72	-51,56
Medida 3	85,81	38,46	-16,63	-2,56	11,05	14,41	96,99	61,54	10,88	-47,01	10,53	46,31
Promedio	62,53	40,47	-21,71	-18,66	17,01	38,39	92,10	62,08	-0,21	-12,03	8,59	-16,68
Campaña 2 (Q=75 l/d)												
Medida 1	45,26	-	42,20	2,20	18,43	7,97	62,63	-	1,69	21,98	12,69	7,97
Medida 2	63,77	-	21,57	51,17	7,67	-4,51	26,09	-	33,06	25,77	12,00	6,56
Medida 3	65,33	36,36	4,63	54,84	5,34	0,00	82,22	36,36	-8,11	51,01	-9,54	4,40
Promedio	58,12	36,36	22,80	36,07	10,48	1,15	56,98	36,36	8,88	32,92	5,05	6,31
Campaña 3 (Q=100 l/d)												
Medida 1	45,00	-	23,53	51,65	24,91	0,00	64,38	-	32,45	67,72	26,37	1,60
Medida 2	55,06	-	-39,42	39,96	44,22	-17,37	33,71	-	-14,96	40,17	-9,56	-17,37
Medida 3	44,94	66,67	-20,89	-30,84	23,66	19,43	32,91	66,67	28,46	-40,19	21,76	-1,21
Promedio	48,33	66,67	-12,26	20,6	30,93	0,69	43,66	66,67	15,32	22,57	12,86	-5,66
Campaña 4 (Q=150 l/d)												
Medida 1	79,66	79,17	38,24	34,58	26,15	7,60	76,79	91,67	47,51	24,66	15,52	0,00
Medida 2	64,22	-	17,63	7,41	3,94	10,80	79,90	-	13,23	27,16	25,63	0,00
Medida 3	80,18	-	15,26	-35,23	-13,10	59,60	88,46	-	-2,45	1,52	-12,30	0,00
Promedio	74,68	79,17	23,71	2,25	5,67	26,00	81,72	91,67	19,43	17,78	9,62	0,00
Campaña 5 (Q=200 l/d)												
Medida 1	65,07	94,74	7,49	10,28	21,40	-11,59	80,14	94,74	39,65	23,83	12,28	-34,06
Medida 2	86,90	-	3,87	51,47	11,70	-0,44	64,14	-	3,87	72,75	30,14	0,44
Medida 3	75,38	-	71,89	-76,98	0,61	-8,22	38,46	-	34,16	-29,86	15,15	3,55
Promedio	75,78	94,74	27,75	-5,08	11,24	-6,75	60,91	94,74	25,89	22,24	19,19	-10,02

Nota (1): A partir de datos de Aguilar, 2016a.

3.2.2 Evaluación de la Calidad de los Datos

Una vez determinado el porcentaje de eliminación de cada medida, se estudió, a partir de los resultados obtenidos, la calidad de los datos proporcionados. La intención de este estudio fue descartar aquellos datos de baja calidad para así poder realizar una evaluación adecuada del desempeño de los humedales construidos en cuanto a su capacidad de remoción de los contaminantes que se encuentran típicamente en las aguas residuales.

Debido a que para campaña se disponían de únicamente tres medidas, no se tenían datos suficientes para poder realizar evaluaciones estadísticas adecuadas que permitieran determinar si las diferencias entre los datos proporcionados eran realmente significativas. Por esta razón, los criterios que se consideraron para descartar algún dato fueron los siguientes:

- Al momento de las tomas de muestra, los humedales habían alcanzado condiciones estacionarias por lo cual si uno de los tres porcentajes de eliminación calculado representaba un **escenario distinto** a los otros dos, éste se eliminó. Es decir que si dos medidas indicaban que se había reducido la concentración del contaminante (porcentaje de eliminación positivo) y el tercero revelaba que se tenía más concentración a la salida que a la entrada (porcentaje de eliminación negativo), éste último era eliminado. La misma medida se tomó cuando se tenían dos porcentajes de eliminación negativos y uno positivo. En general, todos los compuestos de nitrógeno (amonio, nitratos y nitrógeno total) y el fósforo total, presentaron en ambos tipos de humedales, esta incidencia de tener un dato que presentaba un diferente escenario a los otros dos.
- En el caso de la DBO_5 , se rechazaron todas las campañas. Las campañas 2, 3, 4 y 5 se descartaron porque tanto para el humedal de corcho, como para el de grava, únicamente se disponía de una medida de entrada y de salida, las cuales además arrojaron un mismo porcentaje de eliminación para ambos tipos de humedales. Debido a que son sistemas diferentes y a que el corcho libera materia orgánica, el cual promueve el crecimiento de las poblaciones bacterianas que eliminan la DBO_5 y también añade un exceso de DBO_5 al sistema, deberían apreciarse diferencias entre ambos humedales.

La campaña 1 fue eliminada porque al comparar las concentraciones de DBO_5 con las reportadas para la DQO, se encontró que en el caso del humedal de grava las tres medidas de salida de la DBO_5 (40, 60 y 50 mg/l) eran mayor a las de la DQO (31, 13 y 14 mg/l, respectivamente), y que en el humedal de corcho sucedía la misma situación en el tercer día de muestreo (80 mg/l de DBO_5 ante 66 mg/l de DQO). Este acontecimiento también fue posible evidenciar en otras campañas. Por ejemplo, en la campaña 5 el primer día de muestreo se obtuvo una concentración de entrada de DBO_5 de 380 mg/l y una concentración de salida de 94,74 mg/l, las cuales eran mayor que los 146 mg/l de entrada y los 65,07 mg/l de salida obtenidos ese mismo día para la DQO. Se sabe que el valor de la DQO siempre debe ser mayor o en

algunos casos específicos, igual al de la DBO_5 (ver sección 1.1.1.1), por lo cual estos resultados no resultan coherentes. Estos hechos llevaron a considerar que los valores reportados eran poco confiables, y que quizás hubo un error en la determinación de este parámetro, por lo cual se prefirió descartar los datos correspondientes a este contaminante.

Adicionalmente, hubo algunos casos en que se contaba con los valores del efluente (salida) de los humedales, pero no se tenía la información correspondiente al afluente (entrada) del humedal, y por lo tanto, no fue posible utilizar esos datos, ya que no se podía determinar la cantidad de contaminante removido.

- La campaña 4 del fósforo total fue descartada, ya que las concentraciones de entrada de los tres días de muestreo presentaron exactamente el mismo valor. De igual manera, los tres días, las concentraciones de salida del humedal de grava, presentan un valor idéntico. Aunque este resultado es el esperado teóricamente, debido a que el lote de agua de alimentación utilizado durante esos tres días fue el mismo, y a que el humedal ha alcanzado condiciones estables, en la práctica estos resultados son poco probables, debido a la existencia de errores sistemáticos asociados a los analistas y a los instrumentos de determinación utilizados. Puede ser que en la práctica los resultados sean similares entre sí, pero sin embargo, el que sean idénticos no es un suceso que suele ocurrir. Si se hubiera obtenido un comportamiento semejante en las otras campañas, se pudiera sospechar que sí son valores adecuados a pesar de la poca probabilidad, pero como no es el caso, más bien lleva a deducir que son valores poco confiables, y por esta razón se decidió eliminarlos.

A pesar de que en muchos casos existían variaciones entre los porcentajes de eliminación que podrían considerarse significativas, y las cuales no deberían ocurrir en humedales que han alcanzado condiciones estacionarias ni que han sido regados con agua residual sintética del mismo lote, estos valores no fueron eliminados debido a la insuficiencia de datos, ya que como se mencionó anteriormente, esta insuficiencia impidió la realización de evaluaciones estadísticas adecuadas, que permitieran encontrar argumentos justificados y objetivos para descartar o no algún valor.

A modo de ejemplo, en la Tabla 3.13, se exponen sombreados de rojo aquellos datos que fueron descartados para el caso de los nitratos. Es posible observar que todos los datos eliminados exhibían un comportamiento contrario al observado los otros dos días, es decir, que en el día descartado se removían o generaban nitratos, mientras que en los otros dos ocurría lo inverso. En el Anexo B se puede encontrar la evaluación realizada a los datos de todos los contaminantes.

Tabla 3.13. Evaluación de la Calidad de los Datos de los Nitratos (Fuente: Elaboración Propia, 2017)⁽¹⁾

Tabla 5-15. Eliminación de la Caudal de los Datos de los Nitratos (Fuente: Elaboración propia, 2017)						
Caudal [l/d]	Tiempo [d]	Entrada [mg/l] ⁽²⁾	Corcho		Grava	
			Salida [mg/l] ⁽²⁾	Porcentaje de Eliminación [%]	Salida [mg/l] ⁽²⁾	Porcentaje de Eliminación [%]
Campaña 1						
50	37	14,5	20,9	-44,14	18,0	-24,14
50	38	29,1	31,8	-9,28	18,9	35,05
50	39	23,4	24,0	-2,56	34,4	-47,01
Campaña 2						
75	65	36,4	35,6	2,20	28,4	21,98
75	66	55,5	27,1	51,17	41,2	25,77
75	67	54,7	24,7	54,84	26,8	51,01
Campaña 3						
100	100	66,6	32,2	51,65	21,5	67,72
100	101	47,8	28,7	39,96	28,6	40,17
100	102	21,4	28,0	-30,84	30,0	-40,19
Campaña 4						
150	128	37,3	24,4	34,58	28,1	24,66
150	129	40,5	37,5	7,41	29,5	27,16
150	130	26,4	35,7	-35,23	26,0	1,52
Campaña 5						
200	164	428	38,4	10,28	32,6	23,83
200	165	112,3	54,5	51,47	30,6	72,75
200	166	27,8	49,2	-76,98	36,0	-29,86

Nota (1): A partir de datos de Aguilar, 2016a.

Nota (2): Las unidades se encuentran expresadas en mg de NO₃-N.

Es importante destacar que al llevar a cabo métodos experimentales los resultados obtenidos presentan algunos errores sistemáticos, los cuales pueden ser responsables de algunas de las diferencias observadas entre los valores. En el caso de esta experiencia, éstos pudieron haber estado asociados con las especificaciones de los protocolos a seguir, con los analistas, con los procedimientos de muestreo y determinación, y con los instrumentos utilizados para caracterizar las muestras. A continuación se listan algunas acciones que pudieron haber intervenido en la presencia de este tipo de errores en las medidas:

- Las bombas que se encargaban de bombear el agua a dosificar a las humedales se averiaron durante algunas de las campañas, por lo cual, el traspaso del agua del depósito del agua residual a los humedales se realizó por gravedad. Cada cierto tiempo había que revisar que el agua siguiera fluyendo, ya que hubo casos en que éste se detenía por falta de cota, y otros en que el agua que fluía no lograba llegar hasta el último punto de dosificación. Por lo tanto, el riego no se realizó de manera uniforme, afectando la forma en cómo el agua se desplazó por el humedal, y por ende, el modo en cómo éste logró reducir las concentraciones de los distintos contaminantes.
- Las muestras fueron tomadas y caracterizadas por diferentes personas, las cuales presentan una técnica o estilo propio de llevar a cabo los procedimientos a pesar de la existencia de protocolos.

- Cada lote de agua residual sintética fue preparado con la intención de que durara una semana. Esto implica que al finalizar la jornada de riego diario, cierta cantidad de agua quedaba estancada en el depósito, la cual era menor a medida que transcurrían los días. Esto posiblemente generó ciertas diferencias en la agitación que se realizaba previa a la dosificación, lo que a su vez pudo ocasionar diferencias en las concentraciones de los contaminantes presentes en las aguas a dosificar.
- Las dosis de los fertilizante, maicena y azúcar a agregar al agua residual de abastecimiento para preparar el agua residual sintética se determinó teniendo en cuenta que la concentración de DQO de entrada deseada era de 500 mg/l. Sin embargo, observando los datos de entrada de este contaminante es posible observar que en ninguno de los días de muestra, se estuvo cerca de alcanzar esta concentración.

En general, a partir de esta evaluación de la calidad de los datos proporcionados se puede concluir que el uso del OxiTop para determinar las concentraciones de DBO_5 no fue lo más adecuado, que la cantidad de datos obtenidos durante la experiencia fue insuficiente, y que además, los procedimientos pudieron haberse llevado a cabo de una manera más rigurosa. Por estas razones, se recomienda:

- Emplear otro tipo de instrumento que no sea el OxiTop para determinar las concentraciones de DBO_5 o asegurar un adiestramiento adecuado de los analistas en el uso del mismo, para lograr obtener resultados confiables que puedan utilizarse para realizar la evaluación de este contaminante.
- Repetir la experiencia tomando un mayor número de muestras para poder realizar un análisis de la calidad de los datos más adecuada y poder así obtener resultados de mayor fiabilidad.
- Llevar a cabo la preparación del agua residual sintética, y la toma y caracterización de las muestras, de una manera más metódica para reducir los posibles errores sistemáticos.

3.2.3 Evaluación del Desempeño de los Humedales Construidos

Una vez descartados los datos que presentaban tendencias sin sentido, fue necesario volver a determinar los porcentajes de eliminación promedio, considerando únicamente aquellos datos no eliminados. Adicionalmente, se determinó cuál era la desviación estándar entre esos datos, mediante la aplicación de la función STDEV de Microsoft Excel ®. Con estos nuevos porcentajes de eliminación promedio se compararon los resultados obtenidos para los humedales de corcho, con los resultados de los humedales de grava.

Es importante señalar que no fue posible comparar los porcentajes de remoción alcanzados entre las distintas campañas debido a que en cada una se modificaron dos variables: el caudal y el estado de maduración del humedal. El hecho de que para todas las campañas se haya mantenido el mismo material granular ocasiona que haya una segunda variable en el experimento además del caudal, ya que durante la primera campaña las plantas no estaban tan desarrolladas, el material granular estaba limpio, y las

poblaciones bacterianas estaban comenzando a formarse. Por otro lado, a medida que se fueron realizando las campañas, las plantas fueron desarrollándose más, el material granular fue perdiendo puntos activos para adsorber, y las poblaciones bacterianas fueron aumentando. Todos estos aspectos influyen en los mecanismos de eliminación de los humedales, por lo cual el proceso de remoción de los contaminantes se ve afectado por el estado de maduración del mismo.

Adicionalmente, resulta importante destacar, que para facilitar la visualización de los resultados, no todos los gráficos están representados bajo la misma escala.

A continuación se presentan los resultados obtenidos durante la evaluación del desempeño de los humedales construidos para eliminar contaminantes típicamente encontrados en aguas residuales.

3.2.3.1 Eliminación de la DQO

En la Tabla 3.14 se reportan los nuevos porcentajes de eliminación promedio y la desviación estándar obtenida para la DQO. En la Figura 3.13 se pueden observar estos porcentajes de forma gráfica.

Tabla 3.14. Porcentaje de Remoción Promedio y Desviación Estándar de la DQO en Humedales Construidos que Utilizan Diferente Material Granular (Fuente: Elaboración Propia, 2017)⁽¹⁾

	Corcho	Grava
Campaña 1 (Q=50 l/d)		
Promedio [%]	62,53	92,10
Desviación Estándar [%]	20,30	6,56
Campaña 2 (Q=75 l/d)		
Promedio [%]	58,12	56,98
Desviación Estándar [%]	11,16	28,49
Campaña 3 (Q=100 l/d)		
Promedio [%]	48,33	43,66
Desviación Estándar [%]	5,82	17,94
Campaña 4 (Q=150 l/d)		
Promedio [%]	74,68	81,72
Desviación Estándar [%]	9,07	6,04
Campaña 5 (Q=200 l/d)		
Promedio [%]	75,78	60,91
Desviación Estándar [%]	10,92	21,02

Nota (1): A partir de datos de Aguilar, 2016a.

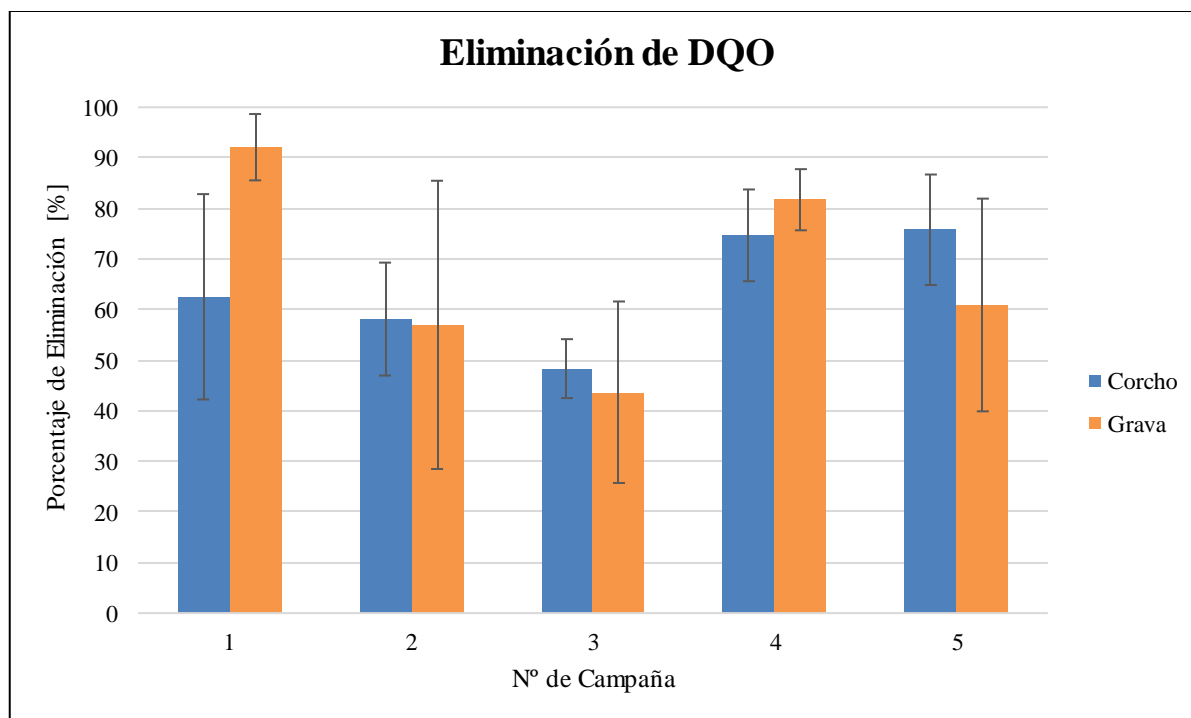


Figura 3.13. Porcentaje de Remoción de DQO Alcanzado en Humedales Construidos que Utilizan Diferente Material Granular (Fuente: Elaboración Propia, 2017)

El corcho libera materia orgánica que promueve el crecimiento de las poblaciones bacterianas que eliminan la DQO, por lo cual el comportamiento esperado era que los humedales de corcho alcanzaran porcentajes de eliminación mayores que los alcanzados por los humedales de grava. Como es posible observar, esto se cumple en las campañas 2,3 y 5, pero no en la 1 y 4.

Cuando el agua se pone en contacto con el corcho, arrastra la materia orgánica que éste libera. Durante la primera campaña el corcho está sin utilizar, por lo cual la cantidad de materia orgánica que liberará será mayor que en el resto de las campañas, en las cuales el corcho ya ha sido “lavado” diversas veces debido a los distintos riegos a los que ha sido sometido, lo que implica que la cantidad que es liberada y arrastrada por el agua es menor (ver sección 3.1.5.3). Este hecho, ocasiona que en la campaña 1 el porcentaje de eliminación alcanzado en el humedal de corcho, haya sido menor que el alcanzado por el humedal de grava, porque aunque promueve el crecimiento de las poblaciones bacterianas que ayudan a eliminar la DQO, también genera un exceso de materia orgánica que no puede ser metabolizado por las poblaciones desarrolladas hasta el momento.

En cuanto a porqué no se cumple en la campaña 4, se sospecha que estos datos contradictorios son resultado de errores en los datos proporcionados.

García & Corzo (2008) indican que para la DQO se pueden alcanzar rendimientos de eliminación entre 75 y 95% (ver punto 1.1.1.1). Es posible notar, que en la mayoría de los casos, y para ambos tipos de humedales, esto no se cumplió, y que más bien la mayoría de los valores alcanzados oscilan entre los 40-80%. Esto se puede deber a diversos factores, como por ejemplo: falta de oxígeno disuelto en el agua, cargas orgánicas iniciales muy elevadas, concentraciones de fondo elevadas, entre otros.

Aun así, a partir de estos resultados se puede concluir que ambos materiales granulares resultan adecuados para poder eliminar este contaminante.

3.2.3.2 Eliminación de la DBO₅

Como ya se mencionó anteriormente en la sección 3.2.2, ninguno de los datos de DBO₅ proporcionados, fueron utilizados para realizar el análisis, ya que la calidad de los mismos no resultó adecuada.

A pesar de no haber podido realizar la evaluación del desempeño de los humedales de corcho y grava para eliminar este contaminante, se sospecha que con la DBO₅ ocurre el mismo efecto que con la DQO, es decir que en las primeras campañas el desempeño del humedal de corcho para eliminar este contaminante será menor que el del humedal de grava, como consecuencia de que en las etapas iniciales de funcionamiento el corcho libera mayor cantidad de materia orgánica, la cual no puede ser metabolizada por completo por las poblaciones bacterianas desarrolladas hasta el momento.

3.2.3.3 Eliminación del Amonio

En la Tabla 3.15 se exhiben los nuevos porcentajes de eliminación promedio y la desviación estándar obtenida para el amonio. En la Figura 3.14 se pueden observar estos valores de forma gráfica.

Tabla 3.15. Porcentaje de Remoción Promedio y Desviación Estándar del Amonio en Humedales Construidos que Utilizan Diferente Material Granular (Fuente: Elaboración Propia, 2017)⁽¹⁾

	Corcho	Grava
Campaña 1 (Q=50 l/d)		
Promedio [%]	-21,71	-5,75
Desviación Estándar [%]	8,38	4,24
Campaña 2 (Q=75 l/d)		
Promedio [%]	22,80	17,38
Desviación Estándar [%]	18,82	22,18
Campaña 3 (Q=100 l/d)		
Promedio [%]	-30,15	30,46
Desviación Estándar [%]	13,10	2,82
Campaña 4 (Q=150 l/d)		
Promedio [%]	23,71	30,37
Desviación Estándar [%]	12,64	24,24
Campaña 5 (Q=200 l/d)		
Promedio [%]	27,75	25,89
Desviación Estándar [%]	38,27	19,27

Nota (1): A partir de datos de Aguilar, 2016a.

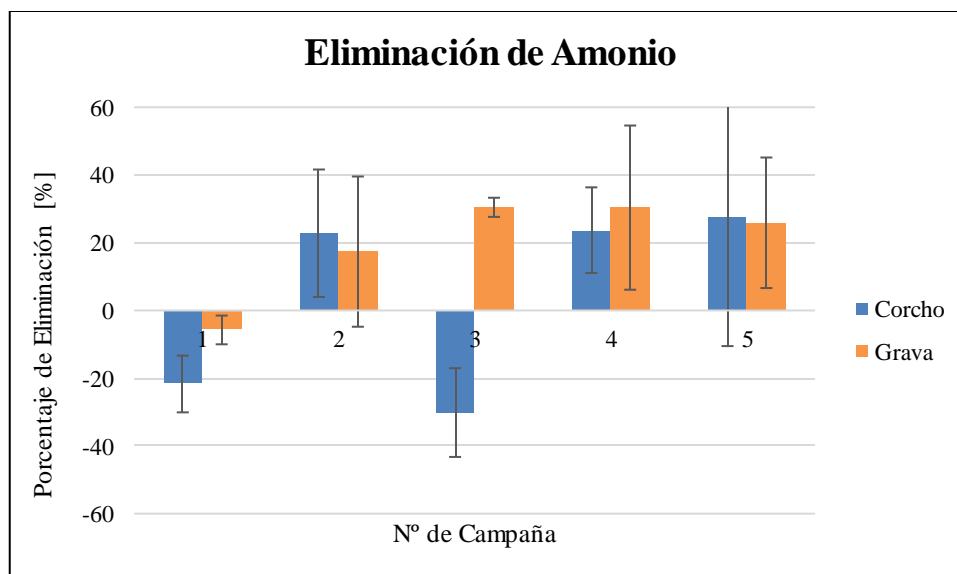


Figura 3.14. Porcentaje de Remoción de Amonio Alcanzado en Humedales Construidos que Utilizan Diferente Material Granular (Fuente: Elaboración Propia, 2017)

Los porcentajes de remoción obtenidos se encuentran por debajo del 32%. Por tratarse de un humedal vertical, se esperaban obtener valores más elevados, ya que las condiciones aerobias que caracterizan a este tipo de humedal facilitan la conversión de amonio a nitratos (ver sección 1.1.1.2). Los resultados pueden deberse a que la tasa de velocidad de degradación de nitrógeno orgánico a amonio suele ser mayor que la de amonio a nitratos, por lo cual, aunque sí se removió amonio, la producción del mismo a partir del nitrógeno orgánico presente en el sistema se llevó a cabo a mayor velocidad que el proceso de nitrificación (transformación de amonio a nitrato), resultando en valores de remoción bajos.

En la primera campaña no se logró eliminar amonio. La razón de este comportamiento puede ser que no se habían desarrollado las poblaciones de bacterias requeridas para llevar a cabo el proceso de nitrificación (bacterias autótrofas: nitrosomas y nitrobacters), ya que requieren de un mayor tiempo de maduración para poder desarrollarse por completo o para alcanzar la densidad poblacional necesaria. Adicionalmente, no sólo no se eliminó amonio, sino que además la concentración a la salida fue mayor que a la entrada. Esto puede deberse a la combinación de que no se han desarrollado las bacterias requeridas, y que la tasa de degradación de nitrógeno orgánico a amonio es mayor a la tasa de degradación de amonio a nitratos, lo que ocasiona que se vaya produciendo amonio que no puede ser metabolizado por las poblaciones bacterianas desarrolladas.

En cuanto a la diferencia observada entre el humedal de corcho y de grava en la campaña 3, se sospecha que se pudieron haber cometido algunos errores sistemáticos al momento del muestreo y determinación de la cantidad de amonio de la muestra del humedal de corcho. Esto se asume debido a que tanto en los dos tipos de humedales en la segunda campaña, como en el humedal de grava en la tercera campaña se logró eliminar este contaminante, lo que indica que ya se ha desarrollado una biopelícula que resulta suficiente para llevar a cabo la nitrificación. Por lo tanto, aunque en la tercera campaña aumente la carga de amonio de entrada, la biopelícula desarrollada en el humedal de corcho también debería ser suficiente

para lograr eliminar cierta cantidad de este contaminante, por lo cual el que en la salida haya mayor cantidad que en la entrada resulta incoherente.

Aun así, es posible notar que los humedales que utilizan corcho como material granular pueden ser utilizados para eliminar amonio a niveles similares que utilizando humedales de grava.

3.2.3.4 Eliminación de los Nitratos

En la Tabla 3.16 se reportan los nuevos porcentajes de eliminación promedio y la desviación estándar obtenida para los nitratos, los cuales a su vez, están graficados en la Figura 3.15.

Tabla 3.16. Porcentaje de Remoción Promedio y Desviación Estándar de los Nitratos en Humedales Construidos que Utilizan Diferente Material Granular (Fuente: Elaboración Propia, 2017)⁽¹⁾

	Corcho	Grava
Campaña 1 (Q=50 l/d)		
Promedio [%]	-18,66	-35,57
Desviación Estándar [%]	22,32	16,17
Campaña 2 (Q=75 l/d)		
Promedio [%]	36,07	32,92
Desviación Estándar [%]	29,39	15,78
Campaña 3 (Q=100 l/d)		
Promedio [%]	45,80	53,94
Desviación Estándar [%]	8,27	19,48
Campaña 4 (Q=150 l/d)		
Promedio [%]	21,00	17,78
Desviación Estándar [%]	19,22	14,14
Campaña 5 (Q=200 l/d)		
Promedio [%]	30,87	48,29
Desviación Estándar [%]	29,12	34,59

Nota (1): A partir de datos de Aguilar, 2016a.

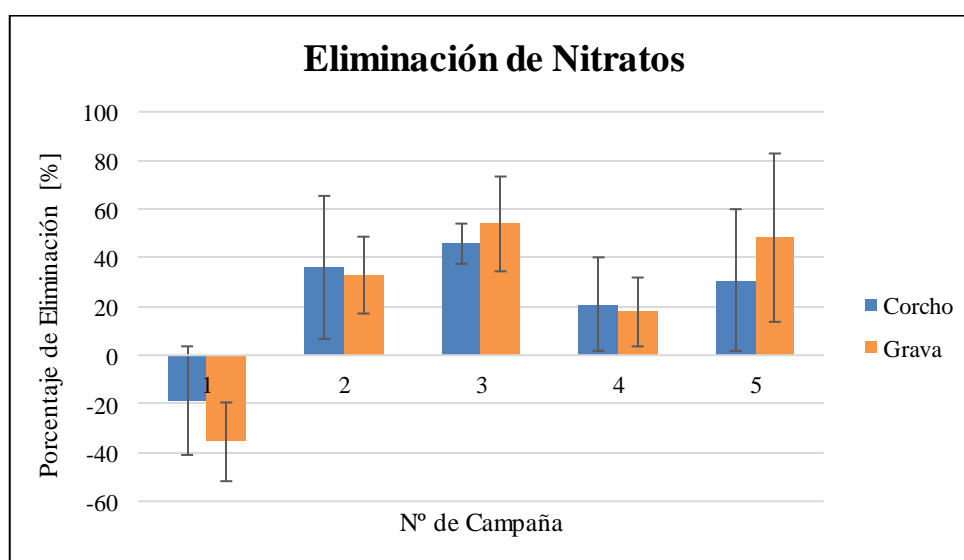


Figura 3.15. Porcentaje de Remoción de Nitratos Alcanzado en Humedales Construidos que Utilizan Diferente Material Granular (Fuente: Elaboración Propia, 2017)

En su mayoría, los porcentajes de remoción alcanzados son mayores que los obtenidos para el amonio, lo cual no debería de ser el caso, ya que para que se lleve a cabo la desnitrificación (transformación de nitrato a nitrógeno molecular) se requieren condiciones anóxicas (ver sección 1.1.1.2). Sin embargo, por tratarse de un humedal vertical, éste presenta condiciones aerobias a lo largo de su lecho (ver apartado 1.1.1), lo que dificulta un ambiente anóxico, y por ende la transformación de nitratos a N_2 , mientras que promueve un ambiente aeróbico y por lo tanto, la transformación de amonio a nitratos.

Para que la desnitrificación se lleve a cabo, además de un ambiente anóxico, también se requiere de materia orgánica (ver sección 1.1.1.2). Por esta razón, en los humedales de corcho la eliminación de los nitratos debería verse favorecida, y por ende los porcentajes de remoción deberían ser más elevados que en los humedales de grava. Sin embargo, esto se cumple únicamente para las dos primeras campañas. La razón de este comportamiento puede estar asociado con lo explicado anteriormente en el caso de la DQO (sección 3.2.3.1): que la cantidad de materia orgánica que se libera en las primeras campañas, es mayor que la que se libera en las campañas en que el corcho ya ha sido sometido a diversos riegos.

Adicionalmente, en la primera campaña se puede observar que ocurre lo mismo que en el caso del amonio: no se logran eliminar nitratos, sino que más bien se obtienen concentraciones mayores a la salida, que a la entrada. La razón de ello puede ser la misma que en el caso anterior, es decir que las poblaciones bacterianas requeridas para llevar a cabo la desnitrificación (bacterias heterótrofas) no se habían desarrollado adecuadamente para el momento del muestreo.

A pesar de que los resultados obtenidos difieren con lo esperado, es posible notar que el humedal de corcho permite alcanzar niveles de remoción de nitratos semejantes a los obtenidos al utilizar humedales de grava.

3.2.3.5 Eliminación del Nitrógeno Total

En la Tabla 3.17 se pueden observar los nuevos porcentajes de eliminación promedio y la desviación estándar obtenida para el nitrógeno total. En la Figura 3.16 se pueden detallar estos porcentajes de una manera gráfica.

Tabla 3.17. Porcentaje de Remoción Promedio y Desviación Estándar del Nitrógeno Total en Humedales Construidos que Utilizan Diferente Material Granular (Fuente: Elaboración Propia, 2017)⁽¹⁾

	Corcho	Grava
Campaña 1 (Q=50 l/d)		
Promedio [%]	17,01	14,12
Desviación Estándar [%]	10,85	5,09
Campaña 2 (Q=75 l/d)		
Promedio [%]	10,48	12,34
Desviación Estándar [%]	6,98	0,49
Campaña 3 (Q=100 l/d)		
Promedio [%]	30,93	24,06
Desviación Estándar [%]	11,53	3,27
Campaña 4 (Q=150 l/d)		
Promedio [%]	15,05	20,58
Desviación Estándar [%]	15,70	7,15
Campaña 5 (Q=200 l/d)		
Promedio [%]	11,24	19,19
Desviación Estándar [%]	10,41	9,59

Nota (1): A partir de datos de Aguilar, 2016a.

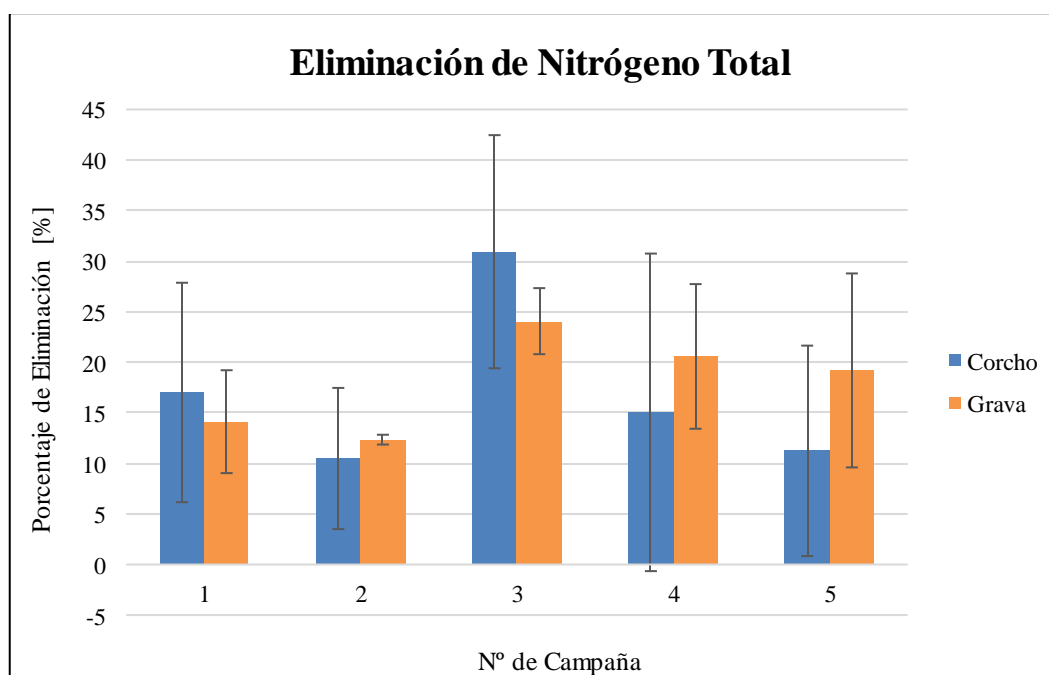


Figura 3.16. Porcentaje de Remoción de Nitrógeno Total Alcanzado en Humedales Construidos que Utilizan Diferente Material Granular (Fuente: Elaboración Propia, 2017)

El nitrógeno total es la suma del nitrógeno orgánico, amonio, nitritos y nitratos, por lo cual los porcentajes de eliminación alcanzados se ven limitados por la eliminación de estos compuestos. En la Figura 3.16 es posible evidenciar que al usar un humedal de corcho se pueden alcanzar concentraciones similares de nitrógeno total que las que se alcanzan utilizando humedales de grava, la cual equivale a un porcentaje menor al 22% en la mayoría de los casos, excepto en la campaña 3, en la cual los porcentajes aumentan hasta un 30%.

Recordemos que en la campaña 1 los porcentajes de eliminación tanto del amonio como de los nitratos, que se alcanzaron en ambos tipos de humedales, fueron negativos. Debido a esto se esperaba también obtener porcentajes negativos de remoción para el nitrógeno total. Sin embargo, se puede notar que en este caso sí se lograron alcanzar porcentajes positivos de remoción. Este hecho hace suponer que la eliminación de nitrógeno orgánica debió de haber sido elevada, de manera de poder compensar las remociones negativas y lograr obtener una remoción positiva.

Según los resultados obtenidos, se puede deducir que los humedales de corcho pueden ser utilizados, en lugar de los de grava, para lograr reducir las concentraciones de nitrógeno total presente en las aguas residuales.

3.2.3.6 Eliminación del Fósforo Total

En la Tabla 3.18 se pueden observar los nuevos porcentajes de eliminación promedio y la desviación estándar obtenida para el fósforo total. Éstos se encuentran de forma gráfica en la Figura 3.17.

Tabla 3.18. Porcentaje de Remoción Promedio y Desviación Estándar del Fósforo Total en Humedales Construidos que Utilizan Diferente Material Granular (Fuente: Elaboración Propia, 2017)⁽¹⁾

	Corcho	Grava
Campaña 1 (Q=50 l/d)		
Promedio [%]	38,39	-48,17
Desviación Estándar [%]	20,77	4,79
Campaña 2 (Q=75 l/d)		
Promedio [%]	1,15	6,31
Desviación Estándar [%]	6,32	1,80
Campaña 3 (Q=100 l/d)		
Promedio [%]	0,69	-5,66
Desviación Estándar [%]	18,41	10,24
Campaña 4 (Q=150 l/d)		
Promedio [%]	-	-
Desviación Estándar [%]	-	-
Campaña 5 (Q=200 l/d)		
Promedio [%]	-6,75	2,00
Desviación Estándar [%]	5,72	2,20

Nota (1): A partir de datos de Aguilar, 2016a.

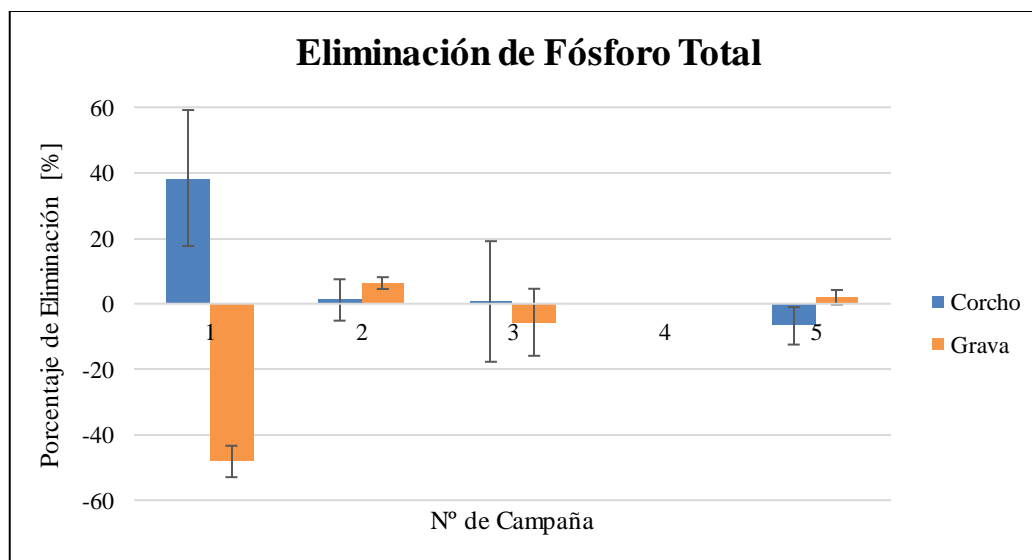


Figura 3.17. Porcentaje de Remoción de Fósforo Total Alcanzado en Humedales Construidos que Utilizan Diferente Material Granular (Fuente: Elaboración Propia, 2017)

Los resultados obtenidos en cuanto a la eliminación del fósforo total son muy dispersos. Sin embargo, según la bibliografía consultada (Aguirre, 2004; García & Corzo, 2008), este acontecimiento era el esperado, ya que la escasa movilidad que presentan los compuestos que contienen fósforo dificulta la eliminación de este contaminante, y además hace que sea común obtener efluentes con concentraciones de fósforo más elevadas que las que presentaban los afluentes (ver apartado 1.1.1.3), situación que se dio en la campaña 1 y 3 para el humedal de grava, y en la campaña 5 para el humedal de corcho.

En la sección 1.1.1.3 de los fundamentos teóricos se explicó que de todos los mecanismos de eliminación del fósforo, el de adsorción en el medio granular es el de mayor importancia, pero que sin embargo, éste debe ir reemplazándose continuamente porque va perdiendo capacidad de adsorción rápidamente, lo que ocasiona que la eficiencia de eliminación del fósforo sea alta al inicio, pero que con el tiempo se reduzca. Este comportamiento se puede apreciar claramente en la Figura 3.17, con el caso del humedal de corcho: en la primera campaña se logró un porcentaje de eliminación elevado, mientras que en las siguientes campañas éste fue disminuyendo. Esto permite verificar el poder de adsorción que el corcho posee, y que efectivamente puede ser empleado como biosorbente en este tipo de sistemas. De igual manera, demuestra lo importante de seguir un control del desempeño de los humedales para eliminar distintos contaminantes, para así conocer cuándo debe cambiarse el material granular de los mismos para asegurar alcanzar los porcentajes de eliminación deseados.

A pesar de que los porcentajes de remoción no son elevados, y que en algunos casos no se logra disminuir la concentración de fósforo, éste es un comportamiento que se da en ambos tipos de humedales, por lo cual se puede intuir que para eliminar el fósforo se pueden utilizar los humedales de corcho sin que resulte desfavorable.

Como es posible observar en el caso de todos los contaminantes, las desviaciones estándares obtenidas, en general, fueron elevadas. Esto es evidencia de lo importante que resulta el control y seguimiento de

los procedimientos de preparación del agua sintética, de muestreo y de caracterización del agua de una manera cuidadosa y rigurosa para poder garantizar que los resultados sean lo más adecuados y fiables posibles. Adicionalmente, recalca la importancia de tener más cantidad de medidas de manera de poder realizar un análisis de la calidad de los datos más completa y apropiada, y poder así obtener resultados de mayor confianza.

A pesar de esto, a partir de los resultados obtenidos se puede concluir que los humedales de corcho funcionan a un nivel similar que los humedales de grava, por lo cual, podrían utilizarse para eliminar contaminantes típicamente encontrados en las aguas residuales, lo que sería propicio y beneficioso porque se estaría aprovechando un residuo en el proceso, evitando así que culmine en los vertederos y contribuya con el problema del aumento de desechos.

3.3 Desempeño de los Humedales con Corcho para Eliminar Contaminantes de las Aguas Residuales de la Industria Vitivinícola – Planta Piloto 2

Para evaluar el desempeño de los humedales construidos en cuanto a su capacidad para tratar aguas residuales vitivinícolas, se utilizaron datos obtenidos bajo el marco del proyecto LIFE ECORKWASTE proporcionados por la Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la Universidad Politécnica de Catalunya (Ver Anexo C). Estos datos se obtuvieron mediante la experiencia llevada a cabo en la PP2, en la cual se emplearon humedales de corcho de diferente configuración: un humedal horizontal y uno vertical. Los ensayos consistieron de una etapa de 8 días de contaminación y una etapa de 8 días descontaminación, y los días de toma de muestra variaron de acuerdo al contaminante a caracterizar (ver sección 1.3.2).

A partir de los datos proporcionados se determinó el porcentaje de eliminación de cada contaminante alcanzado por cada tipo de humedal, empleando la relación 3.5 utilizada previamente en la sección 3.2.1.

A partir de los porcentajes de eliminación obtenidos se realizó una comparación de los humedales horizontales con los humedales verticales, en cuanto a su capacidad para eliminar contaminantes típicamente encontrados en aguas residuales vitivinícolas, la cual se detalla a continuación. Resulta importante destacar, que para facilitar la visualización de los resultados, no todos los gráficos están representados bajo la misma escala.

3.3.1 Eliminación de la DQO

En la Tabla 3.19 se reportan los porcentajes de eliminación obtenidos para la DQO. En la Figura 3.18 se pueden observar estos porcentajes de forma gráfica.

Tabla 3.19. Porcentaje de Remoción de DQO Alcanzado en Humedales Construidos de Diferente Configuración (Horizontal y Vertical) que Utilizan Corcho como Material Granular (Fuente: Elaboración Propia, 2017)⁽¹⁾

Tiempo [d]	Entrada [mg/l]	Humedal Horizontal		Humedal Vertical	
		Salida [mg/l]	Porcentaje de Remoción [%]	Salida [mg/l]	Porcentaje de Remoción [%]
1	177,00	142,00	19,77	112,00	36,72
8	204,00	132,00	35,29	89,00	56,37
12	60,00	120,00	-100,00	65,00	-8,33
16	49,00	44,00	10,20	47,00	4,08

Nota (1): A partir de datos de Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la UPC, 2017a.

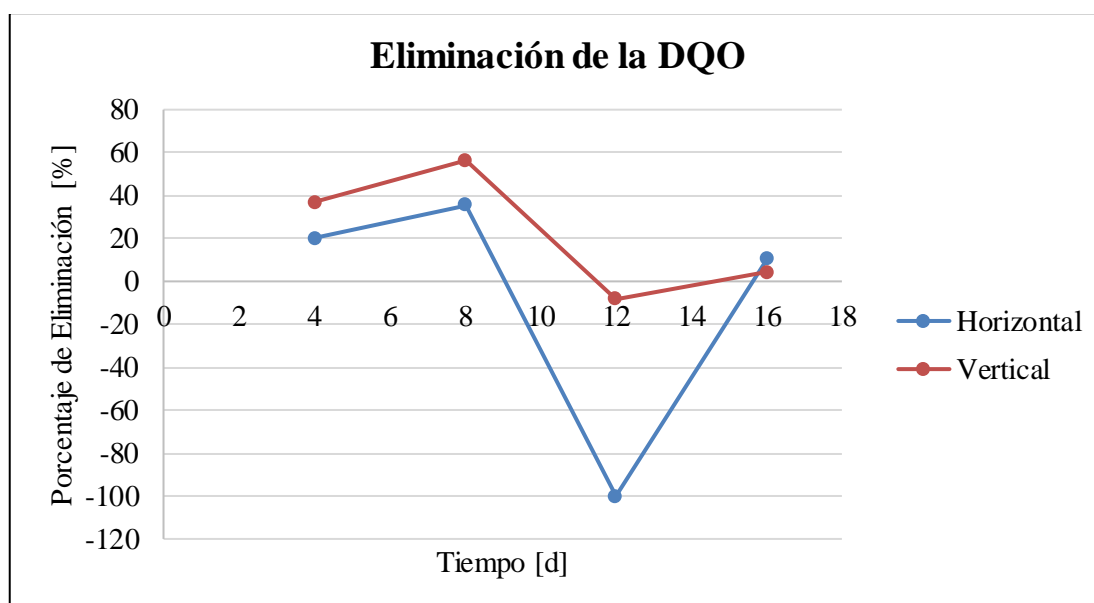


Figura 3.18. Porcentaje de Remoción de DQO Alcanzado en Humedales Construidos de Diferente Configuración (Horizontal y Vertical) que Utilizan Corcho como Material Granular (Fuente: Elaboración Propia, 2017)

Es posible evidenciar que los desempeños de remoción alcanzados por el humedal vertical son superiores a los alcanzados por el humedal horizontal, lo cual coincide con lo esperado debido a que los humedales verticales presentan mejores condiciones aerobias que los humedales horizontales. Esta característica favorece la degradación aerobia, la cual resulta más eficiente que la degradación anaerobia, ya que las bacterias aeróbicas son capaces de obtener mayor energía que las bacterias anaeróbicas a partir de un mismo sustrato (ver sección 1.1.1.1), lo que se traduce en mayores rendimientos de eliminación de la materia orgánica.

Otro aspecto que se puede observar es que el comportamiento que se da en ambos humedales es semejante, dándose una disminución importante al tercer día de toma de muestra (día 12 de riego). Podría inferirse, que la cantidad de materia orgánica que fue liberada por el corcho durante ese riego fue mayor que en los otros casos, lo que ocasionó un exceso de DQO en el efluente del humedal que las poblaciones bacterianas desarrolladas hasta el momento no fueron capaces de metabolizar durante el tiempo de retención del agua en el sistema. Adicionalmente, este comportamiento hace sospechar, que dentro del período inicial de funcionamiento de los humedales de corcho, durante el cual el corcho

libera mayor cantidad de materia orgánica que en las otras etapas (ver sección 3.1.5.3), existe además un momento de máxima liberación, que no necesariamente coincide con el primer lavado. Por otro lado, el aumento en el porcentaje de eliminación observado entre la primera y segunda muestra puede deberse a que para la segunda muestra la cantidad de poblaciones bacterianas desarrolladas era mayor, lo que permitió que más cantidad de DQO fuera eliminada.

Al igual que en la sección 3.2.3.1, es posible observar que los rendimientos de eliminación alcanzados por ambos tipos de humedales son menores al 75-95% expuesto por García & Corzo (2008). Estos resultados se pueden deber a diversos factores, como por ejemplo: falta de oxígeno disuelto en el agua, cargas orgánicas iniciales muy elevadas, concentraciones de fondo elevadas, entre otros.

Al observar los valores de DQO del afluente (Tabla 3.19), se puede notar que las concentraciones son bajas, lo cual podría parecer extraño ya que se conoce que las aguas residuales vitivinícolas se caracterizan por presentar altas cargas orgánicas (ver sección 1.1). Sin embargo, hay que recordar que el agua de Codorníu que fue utilizada como agua base para preparar el agua residual sintética utilizada en esta experiencia, ha sido sometida previamente a un tratamiento primario y secundario dentro de la misma empresa (ver sección 1.3.2.1). Por esta razón, el que las concentraciones sean bajas sí resulta una situación coherente.

El valor límite de DQO establecido por la legislación española (Real Decreto 849/1986) para verter a aguas continentales es de 200 mg/l, mientras que el valor límite, según la normativa catalana (Decreto 130/2003), para verter a depuradora municipal es de 1.500 mg/l (ver sección 1.1). Como es posible notar en la Tabla 3.19, las concentraciones alcanzadas en los efluentes de ambos humedales cumplen con dichos límites.

3.3.2 Eliminación de la DBO₅

En la Tabla 3.20 se reportan los porcentajes de eliminación obtenidos para la DBO₅, los cuales están representados en la Figura 3.19.

*Tabla 3.20. Porcentaje de Remoción de DBO₅ Alcanzado en Humedales Construidos de Diferente Configuración (Horizontal y Vertical) que Utilizan Corcho como Material Granular
(Fuente: Elaboración Propia, 2017)⁽¹⁾*

Tiempo [d]	Entrada [mg/l]	Humedal Horizontal		Humedal Vertical	
		Salida [mg/l]	Porcentaje de Remoción [%]	Salida [mg/l]	Porcentaje de Remoción [%]
1	6,00	6,00	0,00	4,00	33,33
8	6,00	6,00	0,00	3,00	50,00
12	3,00	10,00	-233,33	ND	-
16	ND	5,00	-	ND	-

Nota (1): A partir de datos de Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la UPC, 2017a.

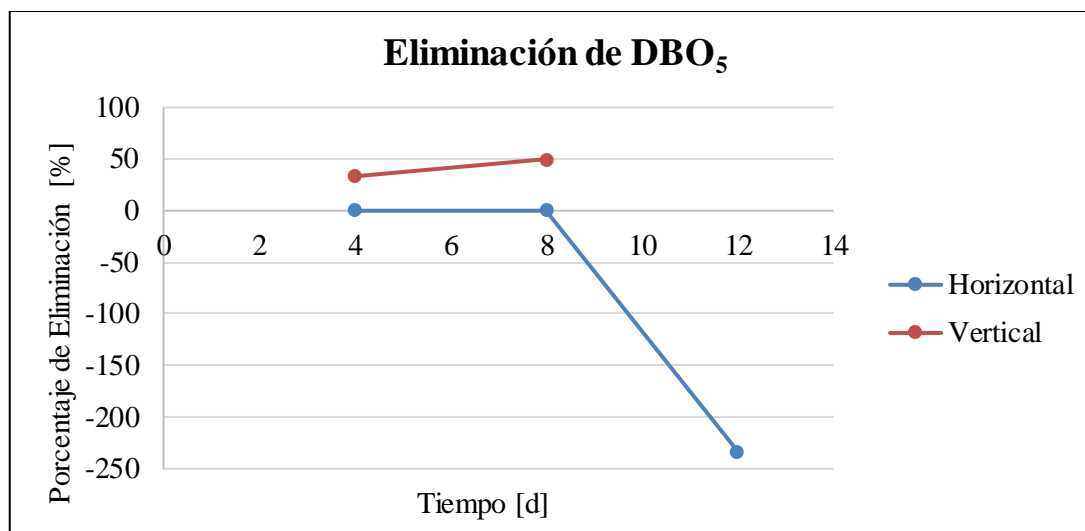


Figura 3.19. Porcentaje de Remoción de DBO₅ Alcanzado en Humedales Construidos de Diferente Configuración (Horizontal y Vertical) que Utilizan Corcho como Material Granular
(Fuente: Elaboración Propia, 2017)

Para este contaminante se tuvieron problemas utilizando el instrumento de análisis (OxiTop IS 12-6, marca WTW), por lo cual no se pudieron proporcionar valores de entrada para el último muestreo, ni la concentración del efluente del humedal vertical para el tercer muestreo. Por esta razón, no fue posible determinar la cantidad de DBO₅ eliminado en esos casos, por lo cual para el humedal vertical no se cuenta con suficiente información para poder realizar un análisis de su comportamiento en el tiempo para eliminar el DBO₅.

A pesar de no poder realizar un análisis en el tiempo del comportamiento del humedal vertical, se puede evidenciar como su desempeño es mayor al desempeño alcanzado por el humedal horizontal. Esta tendencia también se dio en el caso de la eliminación de la DQO (ver sección 3.3.1), lo que era de esperarse debido a que los humedales verticales presentan mejores condiciones aerobias que los humedales horizontales, lo que favorece la acción microbiana de degradación aeróbica de la materia orgánica.

En cuanto a humedal horizontal se puede notar que no se logró eliminar DBO₅ durante las dos primeras fechas de muestreo y que en la tercera, la concentración del efluente resultó superior a la del afluente, resultando en un porcentaje de eliminación negativo. Estos resultados parecen no concordar con lo esperado (ver sección 1.1.1.1), sin embargo, es importante recordar que el corcho libera materia orgánica, la cual puede generar un exceso de este contaminante en el efluente del humedal, especialmente en las primeras etapas de funcionamiento sino se le da suficiente tiempo de retención para que logre ser eliminado por los distintos mecanismos que tienen lugar en el mismo. Por los resultados obtenidos, pareciera que este es el caso.

Este efecto se puede comprobar a partir de los valores arrojados por el sistema de humedales construidos instalado en la empresa de cava Codornú, el cual se utiliza como tratamiento terciario. Este sistema arrancó a inicios de Abril del 2017 y los primeros muestreos realizados al afluente y efluente del

humedal vertical que utiliza corcho como material granular, han demostrado que la liberación de materia orgánica al inicio es excesiva, resultando en concentraciones de salida mayores a las concentraciones de entrada (Ver Figuras 3.20 y 3.21). Los datos utilizados para construir las gráficas fueron proporcionados por Aguilar (2017).

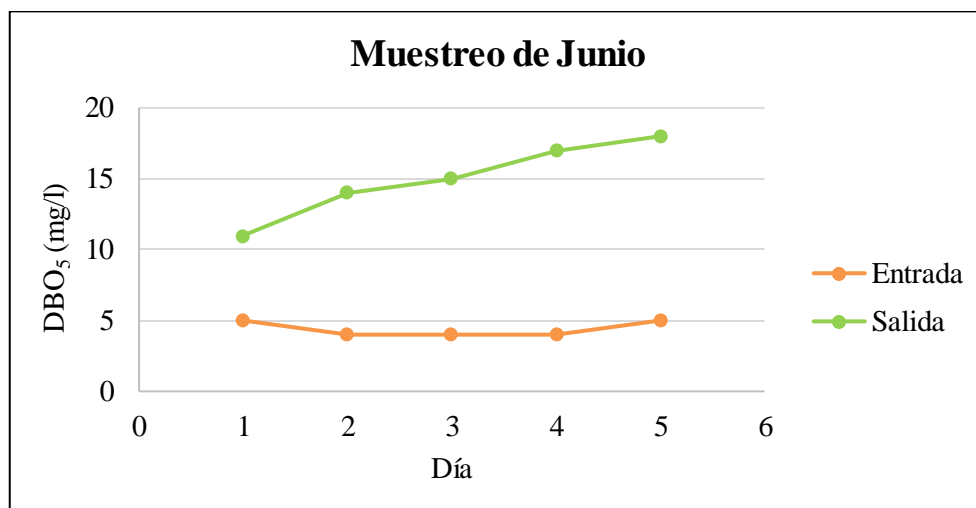


Figura 3.20. Concentraciones a la Entrada y a la Salida del Humedal Vertical Instalado en la Empresa Codorníu (Muestreo de Junio) (Fuente: Elaboración Propia, 2017)

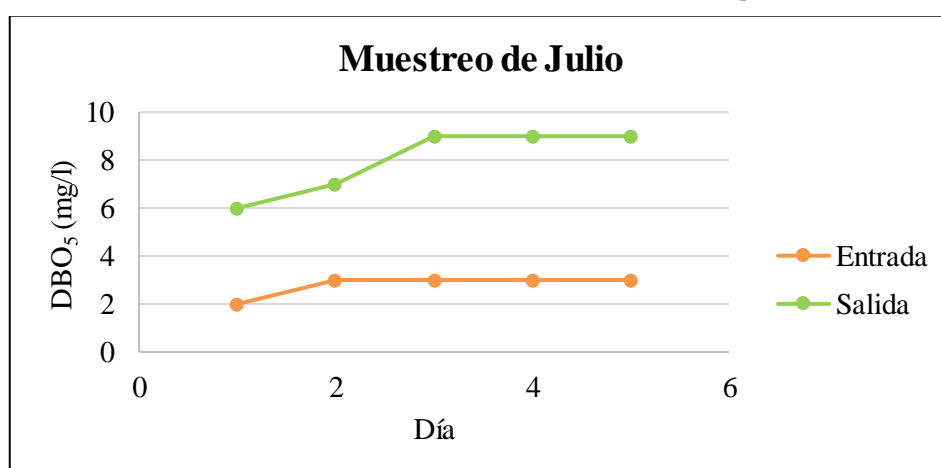


Figura 3.21. Concentraciones a la Entrada y a la Salida del Humedal Vertical Instalado en la Empresa Codorníu (Muestreo de Julio) (Fuente: Elaboración Propia, 2017)

De estos resultados se puede inducir que el usar restos de corcho puede resultar adecuado para tratar aguas que presenten una baja carga orgánica, ya que esa materia orgánica liberada permite que se desarrollen las poblaciones bacterianas encargadas de degradar la materia orgánica y los nutrientes presentes en el agua residual. Ahora bien, si el agua residual a tratar presenta altas cargas orgánicas, la materia orgánica que libera el corcho durante los primeros meses de funcionamiento, puede resultar excesiva. Éste es un problema con el que hay que tener mucha atención y el cual debe afrontarse, especialmente si las concentraciones de salida que se alcanzan son mayores a las permitidas por la legislación. Algunas acciones que podrían llevarse a cabo para disminuir las concentraciones elevadas de DQO y DBO₅ en los efluentes de los humedales que resultan de la materia orgánica que es liberada por el corcho al inicio de la etapa de funcionamiento, son las siguientes:

- Realizar un lavado previo del corcho, ya que a medida que el corcho es sometido a distintos lavados, éste va liberando materia orgánica, y por ende, la cantidad disponible para liberar disminuye (ver sección 3.1.5). Para esto, se requerirá un tanque adicional de lavado y el agua de lavado contendrá valores elevados de materia orgánica, por lo cual deberá ser tratada antes de ser vertida.
- Durante los primeros meses de funcionamiento, agregar un humedal adicional cuyo material granular sea la grava, para que el efluente del humedal de corcho con altas concentraciones de DQO y DBO_5 sea sometido a un tratamiento adicional en el humedal de grava en el cual se puedan alcanzar valores satisfactorios de estos contaminantes y poder así asegurar que se cumplan los valores límites establecidos por la legislación en el efluente a verter.
- Durante los primeros meses de funcionamiento, agregar en la sección final del humedal de corcho, una sección rellena de grava, para que tenga la misma función del humedal de grava adicional de la opción anterior, pero evitando la construcción e implantación de otro humedal.

Otro aspecto que se puede notar en la Figura 3.19, es que el descenso que tiene lugar en el tercer muestreo coincide con el descenso observado en el caso de la DQO (ver sección 3.3.1), lo que fortalece la suposición de que en el tercer muestreo la cantidad liberada fue mayor que en los otros dos muestreos, y de que posiblemente el corcho presente un punto de liberación máxima de materia orgánica.

También se puede observar, que al igual que sucede con el caso de la DQO, las concentraciones de DBO_5 en el afluente son bajas (Tabla 3.20) debido a que el agua de Codornú que fue utilizada como agua base para preparar el agua residual sintética utilizada en esta experiencia, ha sido sometida previamente a un tratamiento primario y secundario (ver sección 1.3.2.1). De igual manera, si se comparan los valores de DBO_5 con los de DQO, es posible notar que el agua ingresada a los humedales es poco biodegradable, ya que la relación DQO/DBO_5 da valores por encima de 20. Debido a las fuentes que generan estas aguas residuales, lo esperado es que las mismas sean altamente biodegradables. Como ya se mencionó, el agua empleada como agua base ya ha sido sometida a un tratamiento secundario, por lo tanto, la mayor fracción de la materia biodegradable ya ha sido eliminada, por lo cual tiene sentido que la DQO que permanece en la misma, en su mayoría, corresponda a la fracción no biodegradable. Sin embargo, se considera que la diferencia es muy elevada, por lo cual, se infiere que pueden existir ciertos errores en los datos proporcionados.

El Real Decreto 849/1986 (legislación española) establece como el valor límite de DBO_5 para verter a aguas continentales, una concentración de 60 mg/l. Por otro lado, según el Decreto 130/2003 (normativa catalana), para verter a depuradora municipal la concentración debe ser igual o menor a 750 mg/l (ver sección 1.1). Al detallar las concentraciones alcanzadas en los efluentes de ambos humedales (ver Tabla 3.20), es posible notar, que las mismas se encuentran bastante por debajo de estos valores límites.

3.3.3 Eliminación de Amonio

En la Tabla 3.21 se exhiben los porcentajes de eliminación obtenidos para el amonio. En la Figura 3.22 se pueden observar de forma gráfica.

Tabla 3.21. Porcentaje de Remoción de Amonio Alcanzado en Humedales Construidos de Diferente Configuración (Horizontal y Vertical) que Utilizan Corcho como Material Granular
(Fuente: Elaboración Propia, 2017)⁽¹⁾

Tiempo [d]	Entrada [mg/l] ⁽²⁾	Humedal Horizontal		Humedal Vertical	
		Salida [mg/l] ⁽²⁾	Porcentaje de Remoción [%]	Salida [mg/l] ⁽²⁾	Porcentaje de Remoción [%]
1	1,20	2,00	-66,67	0,50	58,33
8	1,10	0,60	45,45	0,30	72,73
12	3,20	1,20	62,50	0,40	87,50
16	3,50	0,10	97,14	1,90	45,71

Nota (1): A partir de datos de Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la UPC, 2017a.

Nota (2): Las unidades se encuentran expresadas en mg de NH₄-N.

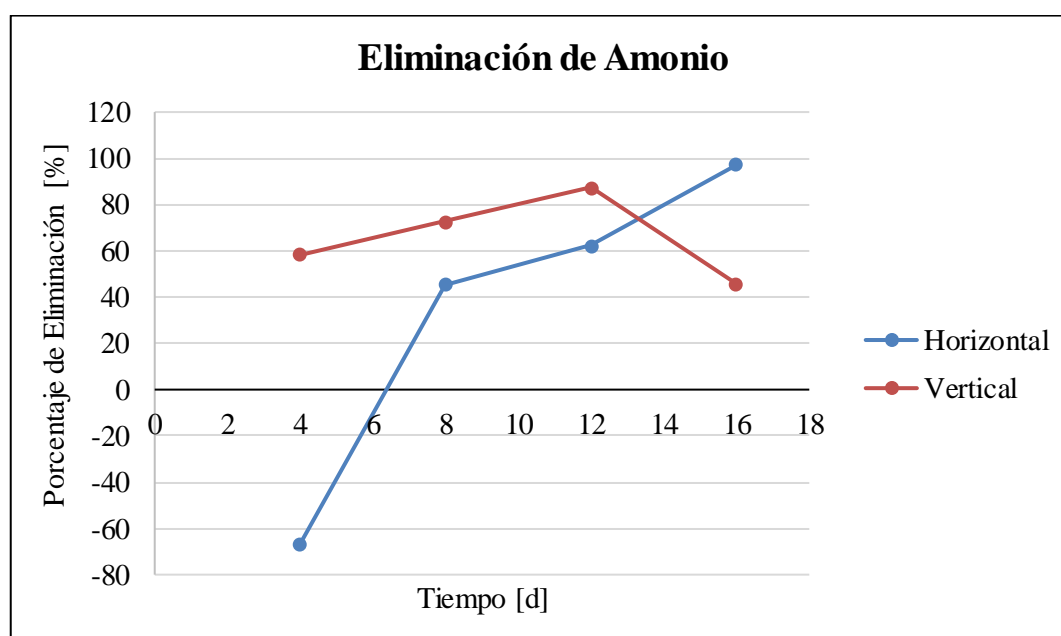


Figura 3.22. Porcentaje de Remoción de Amonio Alcanzado en Humedales Construidos de Diferente Configuración (Horizontal y Vertical) que Utilizan Corcho como Material Granular
(Fuente: Elaboración Propia, 2017)

A partir de la figura se puede observar como a lo largo del ensayo, exceptuando el último día, el desempeño del humedal vertical fue superior al alcanzado por el humedal horizontal. Se esperaba que los rendimientos arrojados por el humedal vertical fueran superiores debido a las condiciones aerobias que caracterizan a este tipo de humedal, ya que las bacterias nitrificantes requieren de este tipo de condiciones para poder llevar a cabo la transformación de amonio a nitratos (proceso de nitrificación).

Una de las razones que puede explicar el porqué, el último día de muestreo, el porcentaje de eliminación alcanzado por el humedal vertical disminuyó con respecto a los otros días, es el contenido de nitrógeno orgánico en el sistema. Por el resultado, se infiere que la cantidad de nitrógeno orgánico que ingresó al sistema pudo haber sido mayor que en los otros días y como la velocidad de degradación del nitrógeno

orgánico a amonio es mayor que la velocidad del proceso de nitrificación, el desempeño del mismo disminuyó.

Otro aspecto que es posible notar es que el desempeño en ambos tipos de humedales aumentó con el transcurso del tiempo. En el caso del humedal vertical, esto puede deberse a que a medida que el humedal va madurando, las poblaciones bacterianas encargadas de degradar el amonio también se van desarrollando, lo que facilita la eliminación de este contaminante, resultando en mayores rendimientos de eliminación. Esto ocurre de igual manera en el humedal horizontal, sólo que a menor grado debido a que sólo se encuentran condiciones aerobias alrededor de las raíces de las plantas (ver sección 1.1.1.). Esto lleva a pensar que debido a la falta de condiciones aerobias, otros mecanismos de eliminación, como por ejemplo, la adsorción en el corcho o la asimilación por plantas, adoptaron mayor importancia en el humedal horizontal permitiendo que con el tiempo su desempeño aumentara a mayor grado que en el vertical, resultando que en el día 16 el rendimiento de eliminación fuera mayor. Aunque es cierto que la capacidad del corcho para adsorber y la capacidad de las plantas para asimilar disminuye con el tiempo porque se saturan, el tiempo transcurrido no debió ser suficiente para que éstos alcanzaran sus límites de saturación, por lo cual, los rendimientos no se vieron influenciados por ese efecto.

De todas maneras, se sospecha que el resultado obtenido el último día en el humedal horizontal está relacionado con posibles errores cometidos en el momento de la toma y caracterización de la muestra. Esta suposición se debe a que el porcentaje alcanzado fue aproximado al 100%, lo que es un valor muy elevado para un sistema horizontal, el cual por lo general únicamente alcanza hasta un 30% de la eliminación de amonio (ver sección 1.1.1.2), porque aunque otros mecanismos adopten mayor importancia, el mecanismo principal de eliminación de este contaminante sigue siendo la nitrificación, el cual requiere de condiciones aerobias, las cuales escasean en este tipo de humedales.

No fue posible comparar las concentraciones de amonio obtenidas en los efluentes con los valores límites de vertido, debido a que el Real Decreto 849/1986 (legislación española), no establece un valor límite para este contaminante, y el valor establecido por el Decreto 130/2003 (legislación catalana) se encuentra en unidades de mgNH_4/l , mientras que los valores reportados utilizados en este TFM se encuentran en unidades de $\text{mgNH}_4\text{-N}/\text{l}$.

3.3.4 Eliminación de los Nitratos

En la Tabla 3.22 se reportan los porcentajes de eliminación obtenidos para los nitratos, los cuales a su vez, están graficados en la Figura 3.23.

Tabla 3.22. Porcentaje de Remoción de Nitratos Alcanzado en Humedales Construidos de Diferente Configuración (Horizontal y Vertical) que Utilizan Corcho como Material Granular
(Fuente: Elaboración Propia, 2017)⁽¹⁾

Tiempo [d]	Entrada [mg/l] ⁽²⁾	Humedal Horizontal		Humedal Vertical	
		Salida [mg/l] ⁽²⁾	Porcentaje de Remoción [%]	Salida [mg/l] ⁽²⁾	Porcentaje de Remoción [%]
1	11,40	17,90	-57,02	14,40	-26,32
8	19,70	13,10	33,50	12,00	39,09
12	14,00	14,90	-6,43	14,30	-2,14
16	11,60	11,60	0,00	11,80	-1,72

Nota (1): A partir de datos de Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la UPC, 2017a.

Nota (2): Las unidades se encuentran expresadas en mg de NO₃-N.

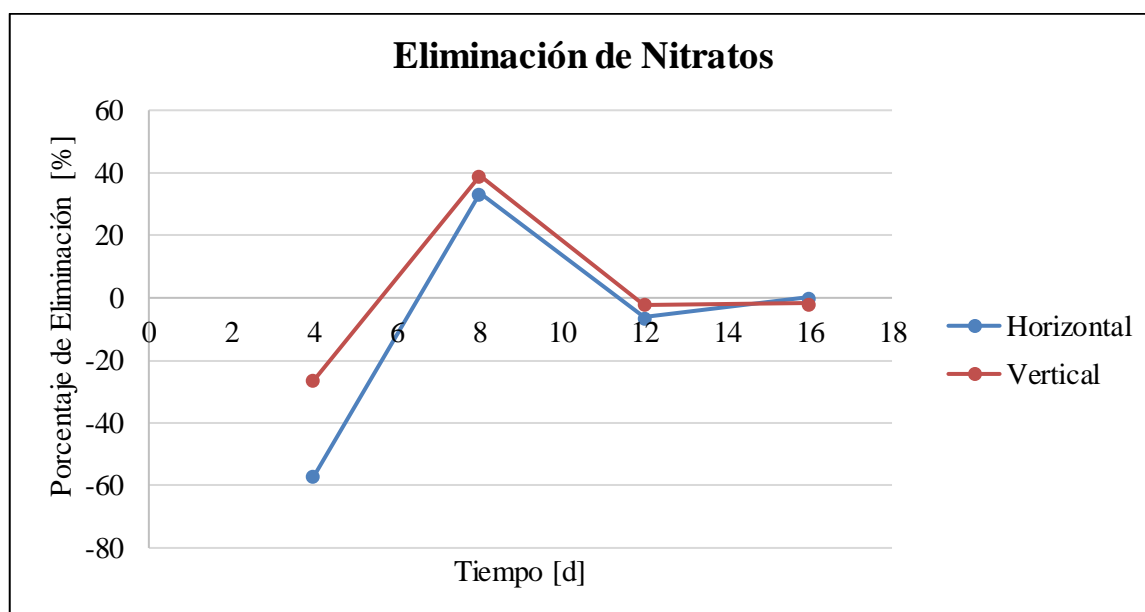


Figura 3.23. Porcentaje de Remoción de Nitratos Alcanzado en Humedales Construidos de Diferente Configuración (Horizontal y Vertical) que Utilizan Corcho como Material Granular
(Fuente: Elaboración Propia, 2017)

Es posible evidenciar que el comportamiento en ambos humedales fue similar, logrando alcanzar rendimientos de eliminación ligeramente superiores en el humedal vertical. Esto no coincide con lo esperado, ya que para que se lleve a cabo la reacción de desnitrificación (transformación de nitratos a nitrógeno molecular) se requieren de condiciones anóxicas, las cuales predominan en los humedales horizontales, y no en los verticales. Debido a esto pudiera sospecharse que en el humedal vertical ocurrió algún fallo de funcionamiento, lo cual resultó en condiciones anóxicas a lo largo del lecho. Sin embargo, debido a los resultados obtenidos en el caso de la eliminación de la DQO, la DBO₅ y el amonio en el humedal vertical (ver apartados 3.3.1, 3.3.2 y 3.3.3), esta suposición puede ser descartada, ya que se obtuvieron desempeños elevados, para los cuales se requieren condiciones aerobias. Por lo tanto, se cree que hay mayor probabilidad de que los resultados estén relacionados con errores cometidos en el momento de determinar las concentraciones de este contaminante.

Para que la desnitrificación se lleve a cabo, además de un ambiente anóxico, también se requiere de materia orgánica, por lo cual, esta reacción se ve favorecida mientras mayor contenido de la misma

haya en el sistema. En base a esto, se puede inducir que el pico observado el día 8 puede estar relacionado con que la cantidad de materia orgánica disponible ese día era mayor que en el resto, permitiendo alcanzar rendimientos más elevados de eliminación de nitratos. Este acontecimiento respalda la teoría explicada anteriormente en el caso de la DQO (sección 3.3.1) y la DBO₅ (sección 3.3.2) de que el corcho presenta un momento de máxima liberación de materia orgánica, que no necesariamente se da en el primer lavado. Sin embargo, en el caso de la DQO y DBO₅, el momento de mayor liberación de materia orgánica se dio en el día 12, mientras que aquí está ocurriendo en el día 8, lo cual hace dudar acerca de esta explicación, y da pie a considerar que efectivamente pueden existir errores en los datos proporcionados, y por ende en los porcentajes de eliminación calculados a partir de los mismos.

De todas maneras es posible observar, como en ambos casos, los desempeños alcanzados fueron bajos, ya que en la mayoría de los días, no se logró eliminar el contaminante, sino que más bien, la concentración de nitratos en el efluente fue mayor que en el afluente resultando en porcentajes de eliminación negativos. Esto lleva a suponer que algunas condiciones del sistema no resultaron propicias para lograr remover los nitratos. Algunas situaciones que pudieron ocasionar esto son:

- Que haya habido un exceso de oxígeno y por ende, pocas zonas anóxicas.
- Que las poblaciones bacterianas requeridas para realizar la transformación de nitratos a nitrógeno amoniacal no se desarrollaran adecuadamente.
- Que el tiempo de retención no fue suficiente para que los microorganismos llevaran a cabo la degradación.
- Que efectivamente hubo errores al momento de determinar las concentraciones de nitratos, resultando en porcentajes de eliminación bajos y erróneos.

No se incluye bajo contenido de materia orgánica como una posible razón, debido a que el corcho agrega materia orgánica al sistema, permitiendo que siempre haya disponibilidad de la misma.

Las concentraciones de nitratos obtenidas en los efluentes no pudieron compararse con los valores límites de vertido, debido a que el Real Decreto 849/1986 (legislación española), no establece un valor límite para este contaminante, y el valor establecido por el Decreto 130/2003 (legislación catalana) se encuentra en unidades de mgNO₃/l, mientras que los valores reportados utilizados en este TFM se encuentran en unidades de mgNO₃-N/l.

3.3.5 Eliminación del Nitrógeno Total

En la Tabla 3.23 se pueden observar los porcentajes de obtenidos para el nitrógeno total. En la Figura 3.24 se pueden detallar estos porcentajes de una manera gráfica.

Tabla 3.23. Porcentaje de Remoción de Nitrógeno Total Alcanzado en Humedales Construidos de Diferente Configuración (Horizontal y Vertical) que Utilizan Corcho como Material Granular
(Fuente: Elaboración Propia, 2017)⁽¹⁾

Tiempo [d]	Entrada [mg/l]	Humedal Horizontal		Humedal Vertical	
		Salida [mg/l]	Porcentaje de Remoción [%]	Salida [mg/l]	Porcentaje de Remoción [%]
1	35,00	28,00	20,00	32,00	8,57
8	34,00	31,00	8,82	30,00	11,76
12	35,00	33,00	5,71	33,00	5,71
16	35,00	35,00	0,00	31,00	11,43

Nota (1): A partir de datos de Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la UPC, 2017a.

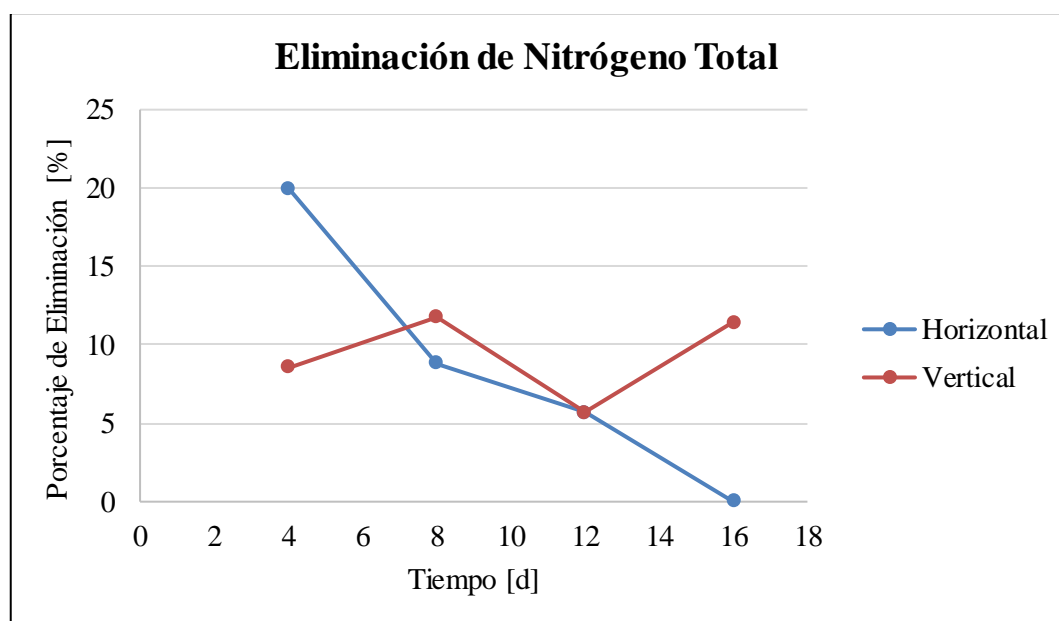


Figura 3.24. Porcentaje de Remoción de Nitrógeno Total Alcanzado en Humedales Construidos de Diferente Configuración (Horizontal y Vertical) que Utilizan Corcho como Material Granular
(Fuente: Elaboración Propia, 2017)

Los resultados obtenidos en cuanto al nitrógeno total son muy diversos. Los porcentajes de eliminación del humedal vertical oscilan entre 5 y 12%, mientras que los del humedal horizontal disminuyen con el transcurso del tiempo. De todas maneras, es posible evidenciar como en la mayoría de los días, el desempeño del humedal vertical fue mayor al desempeño alcanzado por el humedal horizontal. Este comportamiento resulta coherente, debido a que el nitrógeno total es la suma del nitrógeno orgánico, amonio, nitritos y nitratos, por lo cual los porcentajes de eliminación alcanzados se ven limitados por la eliminación de estos compuestos, y como ya se vio en los apartados anteriores (3.3.3 y 3.3.4), tanto para el amonio, como para los nitratos, los desempeños conseguidos por el humedal vertical fueron superiores.

El hecho de que el porcentaje obtenido el día 4, haya sido mayor en el humedal horizontal que en el vertical no coincide con lo esperado, por lo mencionado anteriormente, por lo cual se induce que se pudo haber cometido algún error en el momento de la toma y caracterización de esa muestra, lo que

conlevó a que la concentración del efluente reportada fuera mayor a la verdadera, resultando también en un rendimiento de eliminación mayor.

Otro aspecto que se puede observar es que los porcentajes de eliminación alcanzados son todos positivos. Debido a que los rendimientos que se obtuvieron para los nitratos fueron en su mayoría negativos, estos resultados demuestran que las eliminaciones conseguidas para el nitrógeno orgánico y el amonio fueron lo suficientemente elevadas para lograr compensar las remociones negativas de los nitratos y lograr obtener remociones positivas de nitrógeno total. Por otro lado, también podría suponerse que estos resultados comprueban que efectivamente los valores reportados para los nitratos presentan ciertos errores, por lo cual arrojaron resultados negativos, cuando en realidad debieron haber sido positivos.

Una observación interesante es que el rendimiento del humedal horizontal fue disminuyendo con el transcurso del tiempo. Esto no concuerda con lo esperado, porque el menor rendimiento alcanzando tanto en la eliminación del amonio, como de los nitratos en este humedal fue al principio de los riegos, y a medida que transcurría el tiempo, estos rendimientos aumentaron, por lo tanto se esperaba que el comportamiento del nitrógeno total en el humedal horizontal siguiera esta tendencia, pero ocurrió lo contrario. La razón de esto puede estar relacionado con el contenido de nitrógeno orgánico en el sistema, el cual por los resultados, se infiere fue mayor en cada riego, tal cual como se infirió en el caso del amonio (ver sección 3.3.3). Debido a las características poca aeróbicas de este tipo de humedal, la transformación de nitrógeno orgánico a amonio fue inferior a la conseguida en los humedales verticales, lo que ocasionó que el desempeño del humedal horizontal para reducir las concentraciones de nitrógeno orgánico, y por ende, de nitrógeno total fuera disminuyendo a medida que este contenido iba aumentando.

En ninguna de las dos normativas consultadas (Real Decreto 849/1986 y Decreto 130/20030) se establecían valores para el nitrógeno total, por lo cual no fue posible verificar si las concentraciones alcanzadas por los humedales cumplían o no con las mismas.

3.3.6 Eliminación del Fósforo Total

En la Tabla 3.24 se pueden observar los porcentajes de eliminación obtenidos para el fósforo total, los cuales se encuentran de forma gráfica en la Figura 3.25.

Tabla 3.24. Porcentaje de Remoción de Fósforo Total Alcanzado en Humedales Construidos de Diferente Configuración (Horizontal y Vertical) que Utilizan Corcho como Material Granular
(Fuente: Elaboración Propia, 2017)⁽¹⁾

Tiempo [d]	Entrada [mg/l]	Humedal Horizontal		Humedal Vertical	
		Salida [mg/l]	Porcentaje de Remoción [%]	Salida [mg/l]	Porcentaje de Remoción [%]
1	1,40	2,60	-85,71	3,10	-121,43
8	1,50	1,70	-13,33	1,80	-20,00
12	3,20	3,30	-3,13	4,10	-28,13
16	2,80	1,80	35,71	1,20	57,14

Nota (1): A partir de datos de Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la UPC, 2017a.

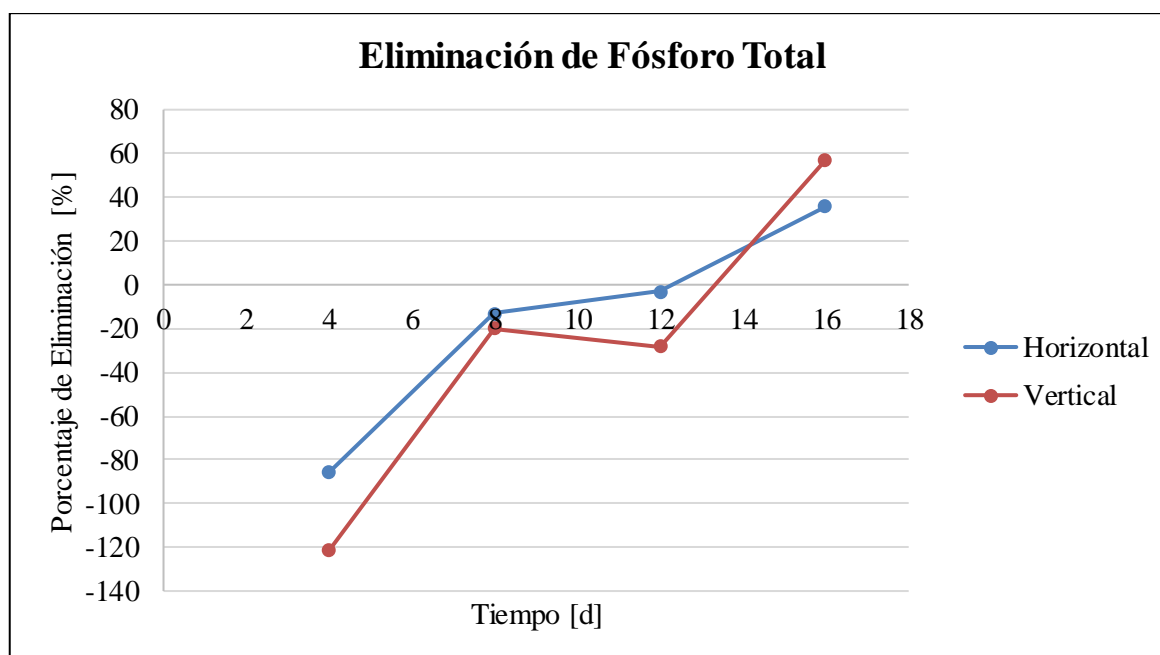


Figura 3.25. Porcentaje de Remoción de Fósforo Total Alcanzado en Humedales Construidos de Diferente Configuración (Horizontal y Vertical) que Utilizan Corcho como Material Granular
(Fuente: Elaboración Propia, 2017)

Como es posible observar los desempeños alcanzados por ambos tipos de humedales son semejantes, siendo el del humedal horizontal ligeramente mayor que el del vertical en las tres primeras muestras. Este comportamiento puede estar asociado a diversas razones:

- El humedal horizontal contiene más cantidad de corcho que el vertical, por lo cual, la cantidad de espacios activos en los que los compuestos de fósforo pueden ser adsorbidos es mayor en el horizontal. Esta condición le proporciona cierta ventaja sobre el vertical permitiendo que pueda alcanzar mejores desempeños de eliminación que el mismo.
- Las condiciones aerobias y anaerobias de cada tipo de humedal. Las bacterias que metabolizan los compuestos de fósforo crecen a menor velocidad que otros tipos de bacterias, por lo cual en un mismo entorno aerobio presentan una desventaja competitiva. Aunque es cierto, que éstas son capaces de acumular ácidos grasos volátiles (AGV) en condiciones anaerobias, lo cual les proporciona una ventaja competitiva posteriormente en condiciones aerobias (ver sección 1.1.1.3), los humedales verticales se caracterizan por presentar condiciones aerobias a lo largo

de todo el lecho, lo que impide que estas bacterias desarrollen esta capacidad, desfavoreciendo por lo tanto, el crecimiento de las mismas. Por otro lado, los humedales horizontales presentan condiciones anaerobias que favorecen el desarrollo de esta capacidad, y por lo tanto, un mayor y mejor crecimiento de este tipo de bacterias, lo que se traduce en rendimientos de eliminación más elevados.

- La profundidad del humedal horizontal es menor que la de vertical. Esta característica permite que en el tiempo transcurrido, las raíces de las plantas sean capaces de adentrarse en la mayoría de la columna del lecho del humedal horizontal, lo cual no ocurre en el humedal vertical. Esto les proporciona a las raíces del humedal horizontal, mayor área para asimilar los contaminantes de fósforo, por lo cual, puede alcanzar mayores porcentajes de eliminación.

Por lo explicado anteriormente, se sospecha que en el cuarto muestreo se cometió algún error al caracterizar la muestra, resultando en que el porcentaje de eliminación del humedal vertical fuera mayor que el del humedal horizontal.

También es posible evidenciar que en las tres primeras muestras se obtuvieron concentraciones mayores en los efluentes que en el afluente, lo que concuerda con lo mencionado por Aguirre (2004) y García & Corzo (2008) (ver sección 1.1.1.3). Sin embargo, es posible notar que para ambos tipos de humedales, el desempeño aumenta a medida que transcurren los días. Este comportamiento no concuerda con lo esperado, ya que como el proceso de adsorción es el de mayor importancia entre todos los mecanismos de eliminación del fósforo en los humedales, se esperaba que el desempeño fuera disminuyendo con el transcurso del tiempo como resultado de la colmatación del corcho, que disminuye la capacidad de adsorción del mismo. La razón de ello, puede ser que el tiempo de retención no resultó suficiente para que estos compuestos lograran adsorberse o a que el metalaxil y los metales pesados se adsorbieron más rápidamente que los compuestos del fósforo, proporcionándole una desventaja competitiva a los mismos, resultando en una menor adsorción, y por lo tanto, dándole una mayor importancia a otros mecanismos de eliminación, como por ejemplo, la degradación microbiana. Si es así, el aumento del desempeño a medida que transcurre el tiempo podría ser un indicativo de que a medida que pasan los días se van desarrollando poblaciones microbianas que facilitan la degradación de los compuestos del fósforo. Otro mecanismo que pudo haber asumido importancia es el de asimilación por plantas, ya que a medida que transcurre el tiempo, el crecimiento de las raíces de las plantas es mayor, lo que le proporciona mayor área de asimilación a las mismas, y por lo tanto, se pueden alcanzar mayores rendimientos de eliminación.

El valor límite de fósforo total establecido por la legislación española (Real Decreto 849/1986) para verter a aguas continentales es de 20 mg/l, mientras que el valor límite, según la normativa catalana (Decreto 130/20030), para verter a depuradora municipal es de 50 mg/l (ver sección 1.1). Como es

posible notar, a pesar de que el desempeño de ambos humedales para eliminar este contaminante, no fue muy elevado, las concentraciones alcanzadas en los efluentes, son inferiores a estos límites.

3.3.7 Eliminación del Metalaxil

En la siguiente Tabla 3.25 se pueden observar las concentraciones de pesticidas presentes en las aguas residuales de Codornú, posteriormente a haber sido sometidas a un tratamiento primario y secundario.

Tabla 3.25. Concentraciones de los Pesticidas Presentes en las Aguas Residuales de Codornú
(Fuente: CTM & ICSuro, 2016)

Mes	Muestra	Metalaxil [µg/l]	Aldrina [µg/l]	Clorpirifós [µg/l]	Tebuconazole [µg/l]
Abril	Efluente	<LD ⁽¹⁾	<LD	<LD	<LD
Mayo	Afluente	<LD	<LD	<LD	0,145
	Efluente	<LD	<LD	<LD	<LD
Junio	Afluente	<LD	<LD	<LD	<LD
	Efluente	<LD	<LD	<LD	<LD
Julio	Afluente	<LD	<LD	<LD	<LD
	Efluente	<LD	<LD	<LD	<LD
Agosto	Afluente 1	0,391	<LD	<LD	<LQ
	Efluente 1	2,111	<LD	<LD	<LQ
	Afluente 2	1,832	<LD	<LD	0,184
	Efluente 2	0,535	<LD	<LD	<LQ
Septiembre	Afluente 1	1,039	<LD	0,103	0,137
	Efluente 1	<LD	<LD	<LD	<LD
	Afluente 2	<LQ ⁽²⁾	<LD	<LD	<LD
	Efluente 2	<LD	<LD	<LD	<LD
Octubre	Afluente 1	*(3)	*	*	*
	Efluente 1	<LD	<LD	<LD	<LD
	Afluente 2	*	*	*	*
	Efluente 2	<LD	<LD	<LD	<LD

Nota (1): LD se refiere al límite de detección, es decir la concentración mínima de sustancia que puede ser detectada con fiabilidad por el método analítico utilizado. En este caso LD=0,05 µg/l.

Nota (2): LQ se refiere a límite de cuantificación, es decir la magnitud mínima que puede determinarse con un nivel aceptable de exactitud por el método analítico utilizado. En este caso LQ=0,1 µg/l.

Nota (3): * se refiere a que la muestra se encontraba muy alterada (muy sucia) y por lo tanto, el método no permitía obtener resultados confiables.

Como es posible notar, los valores obtenidos, en su mayoría, se encuentran por debajo del límite de detección (0,05 µg/l) o del límite de cuantificación (0,1 µg/l) del método analítico empleado. Únicamente durante la época de vendimia (recogida de la uva), es decir Agosto e inicios de Septiembre, y en su mayoría correspondientes al metalaxil, es que se obtuvieron valores superiores a estos límites. Aun así, es posible observar que las concentraciones obtenidas son bajas.

De acuerdo a lo expuesto en la sección 1.3.2.1, el agua residual sintética utilizada para realizar los ensayos de la PP2 se preparó añadiendo tres pesticidas (clorpirifós, tebuconazole y metalaxil), y dos metales pesados (níquel y cobre) a esta agua residual proveniente de Codornú. De cada uno de estos contaminantes se agregaron 5 mg/l (500 µg/l).

No se proporcionaron datos de entrada de metalaxil, pero debido a que la cantidad de este pesticida presente en el agua base utilizada para preparar el agua residual sintética de los ensayos, es baja durante todo el año, y que se conoce cuánta cantidad de este pesticida se agregó al agua residual sintética (500 µg/l), se decidió realizar los cálculos de los primeros 8 días de muestreo (fase de contaminación) considerando esta concentración teórica del mismo. No fue posible realizar los cálculos para la fase de descontaminación (últimos 8 días de muestreo), debido a la falta de datos del afluente. Se recomienda que para futuras experiencias, siempre se caractericen, tanto las muestras de entrada, como de salida, para que los resultados obtenidos reflejen de mejor manera la realidad de la práctica llevada a cabo y por ende, sean más completos y confiables.

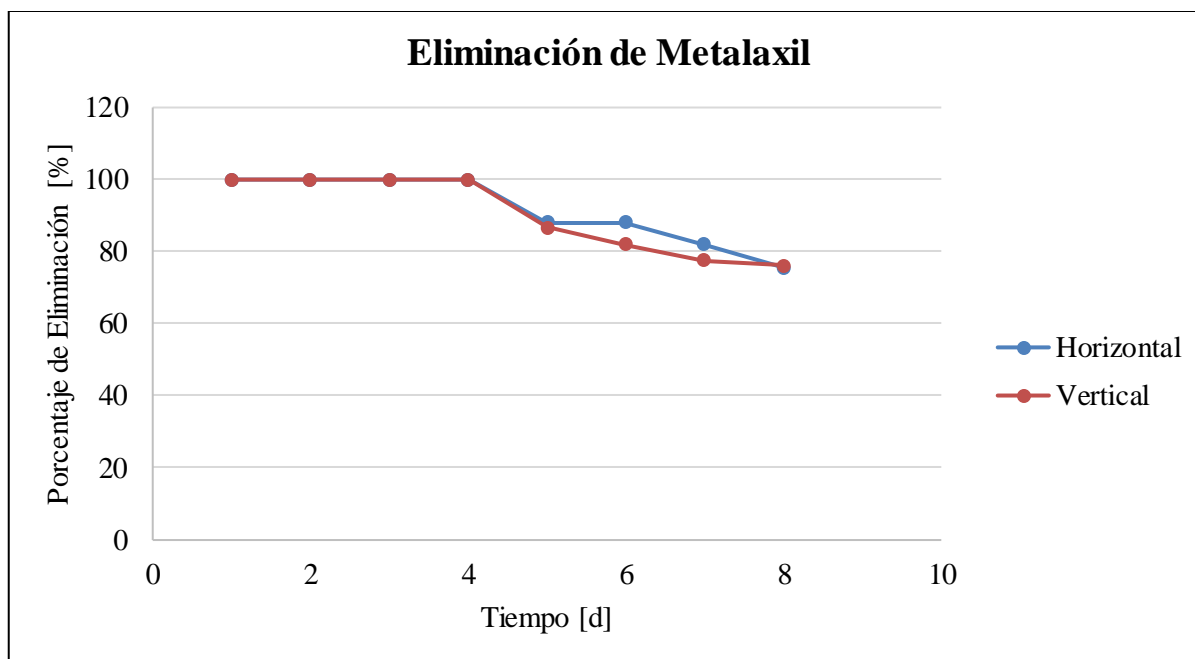
Los porcentajes de eliminación obtenidos para el metalaxil se reportan en la Tabla 3.26 y en la Figura 3.26 se pueden observar de forma gráfica.

*Tabla 3.26. Porcentaje de Remoción de Metalaxil Alcanzado en Humedales Construidos de Diferente Configuración (Horizontal y Vertical) que Utilizan Corcho como Material Granular
(Fuente: Elaboración Propia, 2017)⁽¹⁾*

Tiempo [d]	Entrada [µg/l]	Humedal Horizontal		Humedal Vertical	
		Salida [µg/l]	Porcentaje de Remoción [%]	Salida [µg/l]	Porcentaje de Remoción [%]
1	500,00	0,00	100,00	0,00	100,00
2	500,00	0,00	100,00	0,00	100,00
3	500,00	0,00	100,00	0,00	100,00
4	500,00	0,00	100,00	0,00	100,00
5	500,00	59,80	88,04	65,90	86,82
6	500,00	59,80	88,04	89,60	82,08
7	500,00	90,50	81,90	111,80	77,64
8	500,00	122,00	75,60	118,60	76,28
9	ND ⁽²⁾	25,30	-	25,40	-
10	ND	15,70	-	22,00	-
11	ND	13,70	-	8,70	-
12	ND	12,70	-	5,10	-
16	ND	3,20	-	3,10	-

Nota (1): A partir de datos de Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la UPC, 2017c

Nota (2): ND se refiere a no disponible.



*Figura 3.26. Porcentaje de Remoción de Metalaxil Alcanzado en Humedales Construidos de Diferente Configuración (Horizontal y Vertical) que Utilizan Corcho como Material Granular
(Fuente: Elaboración Propia, 2017)*

Es posible notar que los primeros días ambos humedales alcanzan un rendimiento de eliminación del 100%, y que a partir del cuarto día este desempeño comienza a disminuir, siendo ligeramente superior en el humedal horizontal.

Se conoce que entre los mecanismos de eliminación de los pesticidas en los humedales, la adsorción en el material granular resulta de los más importantes, especialmente al utilizar sustratos de mayor contenido orgánico, como es el caso del corcho (ver sección 1.1.1.4). Por lo tanto, se puede asumir que la adsorción fue el mecanismo que mayor protagonismo tuvo en la eliminación del metalaxil, por lo cual el descenso observado a partir del cuarto día puede estar asociado con la disminución de espacios activos en el corcho, los cuales han sido ocupados, en los previos días y riegos, por iones metálicos, moléculas de metalaxil y otros contaminantes, lo que resulta en la pérdida de la capacidad de adsorción del corcho, y que el metalaxil no pueda ser adsorbido al mismo grado que al inicio de los riegos. De igual manera, se conoce que la cantidad de corcho contenida en el humedal vertical es menor a la presente en el horizontal, lo cual puede explicar el por qué el rendimiento del humedal horizontal, a partir del cuarto día, es ligeramente mayor al del vertical, ya que al haber más cantidad, hay más espacios activos en los cuales el metalaxil puede adsorberse, y por lo tanto, más remoción del mismo.

Aunque la adsorción en el material granular sea el mecanismo que domina la remoción de los pesticidas en los humedales, otros mecanismos, como la asimilación por las plantas, también participan. En base a esto, se considera que la ligera diferencia observada entre ambos humedales a partir del cuarto día, también puede deberse a que como los humedales horizontales presentan menores profundidades que los verticales (ver sección 1.1.1), en el poco tiempo transcurrido, las raíces de las plantas del humedal horizontal fueron capaces de adentrarse en toda la columna del lecho, mientras que en el vertical no.

Esto le proporcionó a las plantas una mayor área de asimilación de contaminantes, y una ligera ventaja al humedal horizontal sobre el vertical, permitiendo de esta manera que el horizontal alcanzara niveles de eliminación un poco más elevados.

A pesar de que el rendimiento disminuye, los valores que alcanzan siguen siendo mayores al 75% en ambos tipos de configuraciones, por lo cual se puede suponer que el uso de humedales con corcho resultan una buena alternativa para eliminar este contaminante.

La legislación española (Real Decreto 849/1986) establece como valor límite de plaguicidas totales para verter a aguas continentales, una concentración de 0,05 mg/l (50 µg/l). Por otro lado, según la normativa catalana (Decreto 130/2003), para verter a depuradora municipal la concentración debe ser igual o menor a 0,10 mg/l (100 µg/l) (ver sección 1.1). Al detallar las concentraciones alcanzadas en los efluentes de ambos humedales (ver Tabla 3.26), es posible notar, que entre los días 5 y 8 del ensayo, las mismas se encuentran por encima de estos valores límites. Adicionalmente, es importante recalcar que el límite establecido es para los plaguicidas totales, mientras que los valores que se tienen corresponden únicamente al metalaxil, y se conoce que hay otros pesticidas presentes en el agua residual sintética y en el agua base de Codornú (como el aldrina, los clorpirifós y el tebuconazole). Sin embargo, es importante recordar que para preparar el agua residual sintética utilizada en esta experiencia se agregó un adicional de pesticidas al agua base. Adicionalmente, según lo reportado en la Tabla 3.25, se conoce que las concentraciones de los pesticidas en el agua residual de Codornú que ha sido sometida a un tratamiento primario y secundario, suele ser baja. De igual manera, si se detallan las concentraciones obtenidas durante la fase de descontaminación (desde el día 9 hasta el 16), en la cual no se agregó el adicional de pesticidas al agua base, es posible notar que las concentraciones alcanzadas en el efluente de ambos humedales sí se encuentran por debajo de los límites de vertido.

3.3.8 Eliminación del Cobre

Para el cobre, al igual que con el metalaxil, tampoco se proporcionaron datos de entrada. Sin embargo, se conoce que las trazas de los metales pesados presentes en las aguas residuales vitivinícolas provienen de las fórmulas comerciales de los pesticidas. Debido a esto, se tomó la misma decisión que en el caso del metalaxil, de realizar los cálculos de los primeros 8 días de muestreo (fase de contaminación) considerando la concentración teórica que se añadió de cobre para preparar el agua residual sintética, es decir 0,5 mg/l (500 µg/l) (ver punto 1.3.2.1). De igual manera, que con el metalaxil, no fue posible realizar los cálculos para la fase de descontaminación (últimos 8 días de muestreo), debido a la falta de datos del afluente.

En la Tabla 3.27 se exhiben los porcentajes de eliminación obtenidos para el cobre. En la Figura 3.27 se pueden observar de forma gráfica.

Tabla 3.27. Porcentaje de Remoción de Cobre Alcanzado en Humedales Construidos de Diferente Configuración (Horizontal y Vertical) que Utilizan Corcho como Material Granular
(Fuente: Elaboración Propia, 2017)⁽¹⁾

Tiempo [d]	Entrada [µg/l]	Humedal Horizontal		Humedal Vertical	
		Salida [µg/l]	Porcentaje de Remoción [%]	Salida [µg/l]	Porcentaje de Remoción [%]
2	500,00	11,00	97,80	245,00	51,00
6	500,00	14,00	97,20	51,00	89,80
8	500,00	18,00	96,40	163,00	67,40
12	ND ⁽²⁾	5,60	-	15,00	-
16	ND	7,00	-	17,00	-

Nota (1): A partir de datos de Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la UPC, 2017c

Nota (2): ND se refiere a no disponible.

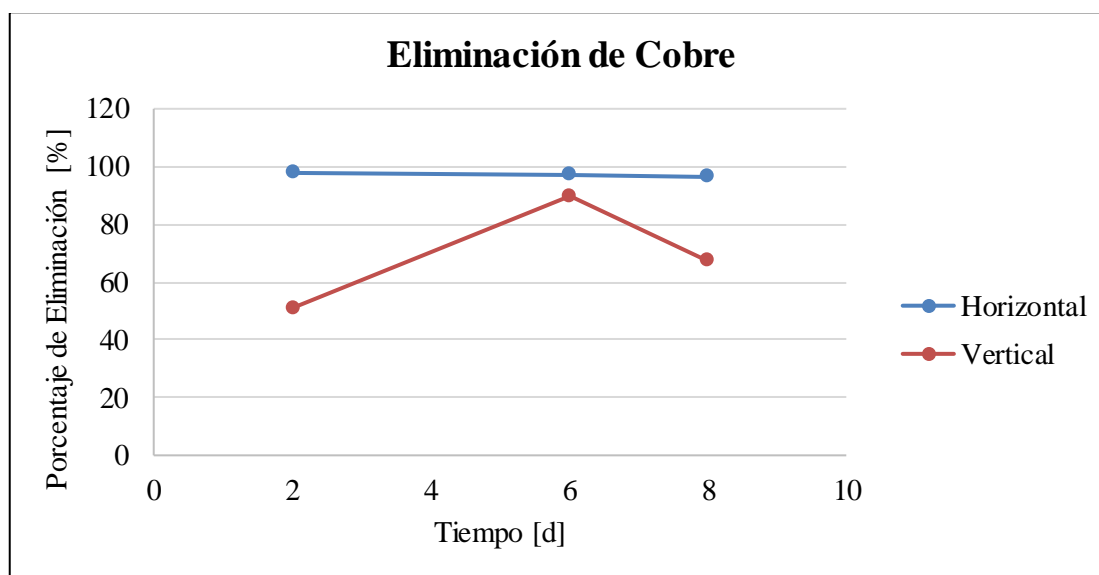


Figura 3.27. Porcentaje de Remoción de Cobre Alcanzado en Humedales Construidos de Diferente Configuración (Horizontal y Vertical) que Utilizan Corcho como Material Granular
(Fuente: Elaboración Propia, 2017)

Es posible evidenciar que en el humedal horizontal el rendimiento de eliminación alcanzado durante todos los días de muestreo, fue prácticamente constante e igual al 100%, es decir, que es un sistema que elimina efectivamente a este contaminante. Por otro lado, el comportamiento obtenido para el humedal vertical fue variable, ya que el desempeño aumentó y luego disminuyó. Aun así, los rendimientos obtenidos fueron superiores al 50%, por lo cual puede establecerse que es un sistema que resulta adecuado para lograr mejorar la calidad del efluente en cuanto a las concentraciones de cobre. Según la bibliografía consultada (Matagui et al., 1998) obtener porcentajes de remoción elevados era lo esperado (ver sección 1.1.1.5).

Los mecanismos involucrados en la eliminación de los metales pesados en los humedales son diversos y complejos y resulta complicado poder determinar cuál de ellos domina y qué sucede exactamente (ver sección 1.1.1.5). De todos modos, por los resultados obtenidos se puede suponer lo siguiente:

- La asimilación del cobre en las plantas pudo haber sido uno de los mecanismos protagonistas, lo que permitió que los rendimientos alcanzados en el humedal horizontal fueran mayores a los

alcanzados por el humedal vertical, ya que, tal cual como se supuso que sucedió en el caso del metalaxil, en los horizontales las raíces penetran toda la columna del lecho, lo que les proporciona mayor área para poder asimilar al contaminante.

- La adsorción en el material granular pudo haber sido otro de los principales mecanismos de eliminación y debido a que el humedal horizontal contiene más cantidad de corcho que el vertical, la cantidad de espacios activos en los que el cobre pudo haber sido adsorbido es mayor, lo que permite que el humedal horizontal pueda alcanzar mejores desempeños de eliminación que el humedal vertical.
- Las condiciones anaerobias características del humedal horizontal, parecieran haberle proporcionado una ventaja sobre las condiciones aerobias del humedal vertical.

Para verter a aguas continentales, la legislación española (Real Decreto 849/1986) establece una concentración de cobre de 0,5 mg/l (500 µg/l) como valor límite de vertido. Por otro lado, para verter a depuradora municipal, la legislación catalana (Decreto 130/20030) reporta un valor límite de 3 mg/l (3.000 µg/l) (ver sección 1.1). Como es posible notar, aun habiendo agregado 0,5 mg/l de cobre al agua residual vitivinícola base para obtener el agua residual sintética utilizada para realizar los ensayos, las concentraciones alcanzadas en los efluentes de ambos humedales cumplen con dichos límites.

3.3.9 Eliminación del Níquel

Para el níquel, al igual que con el metalaxil y el cobre, tampoco se proporcionaron datos de entrada, y de igual manera que con ellos, se decidió realizar los cálculos de los primeros 8 días de muestreo (fase de contaminación) considerando la concentración teórica que se añadió del mismo para preparar el agua residual sintética, es decir 0,5 mg/l (500 µg/l) (ver punto 1.3.2.1). De igual forma que con los otros dos contaminantes, debido a la falta de datos del afluente, tampoco fue posible realizar los cálculos para la fase de descontaminación (últimos 8 días de muestreo). A continuación en la Tabla 3.28 se pueden observar los porcentajes de eliminación obtenidos para el níquel, los cuales se pueden detallar de una manera gráfica en la Figura 3.28.

*Tabla 3.28. Porcentaje de Remoción de Níquel Alcanzado en Humedales Construidos de Diferente Configuración (Horizontal y Vertical) que Utilizan Corcho como Material Granular
(Fuente: Elaboración Propia, 2017)⁽¹⁾*

Tiempo [d]	Entrada [µg/l]	Humedal Horizontal		Humedal Vertical	
		Salida [µg/l]	Porcentaje de Remoción [%]	Salida [µg/l]	Porcentaje de Remoción [%]
2	500,00	21,00	95,80	56,00	88,80
6	500,00	22,00	95,60	23,00	95,40
8	500,00	21,00	95,80	38,00	92,40
12	ND ⁽²⁾	14,00	-	16,00	-
16	ND	13,00	-	14,00	-

Nota (1): A partir de datos de Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la UPC, 2017c

Nota (2): ND se refiere a no disponible.

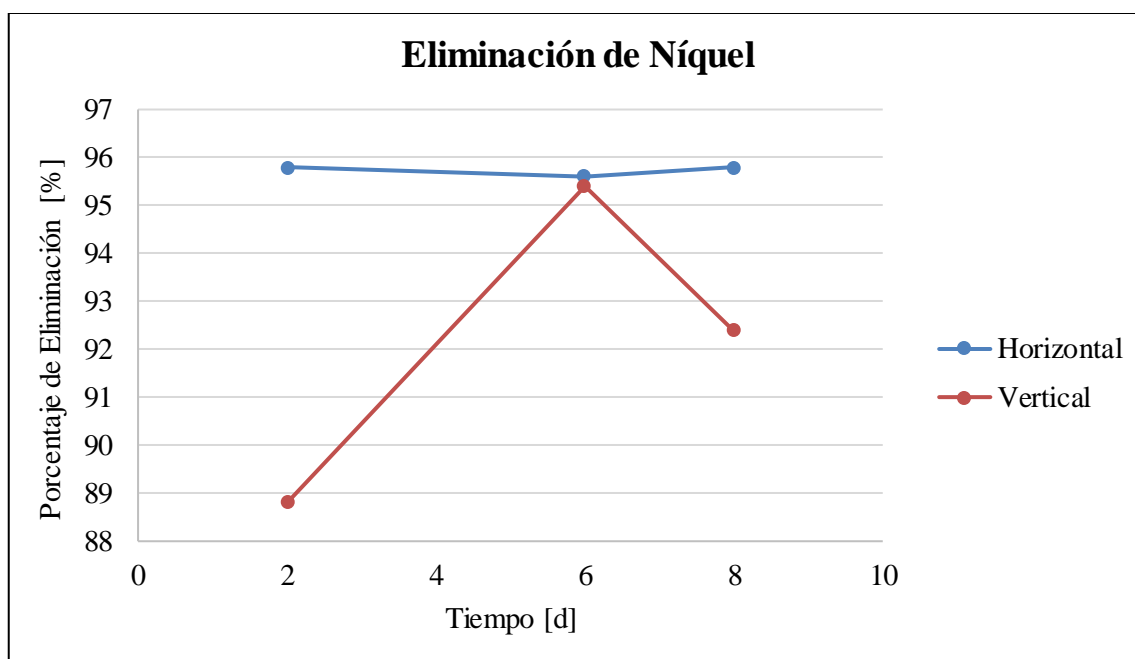


Figura 3.28. Porcentaje de Remoción de Níquel Alcanzado en Humedales Construidos de Diferente Configuración (Horizontal y Vertical) que Utilizan Corcho como Material Granular (Fuente: Elaboración Propia, 2017)

Es posible observar que el comportamiento de ambos humedales es semejante al comportamiento obtenido para el caso de la eliminación del cobre (ver sección 3.3.8). En el humedal horizontal el rendimiento de eliminación alcanzado durante todos los días de muestreo, fue elevado y prácticamente constante. En cambio, para el humedal vertical los rendimientos conseguidos fueron variables, ya que el desempeño aumentó del segundo al sexto día y luego disminuyó al octavo día. De todas maneras, se puede notar que el desempeño de ambos humedales para eliminar el níquel fue elevado, ya que los porcentajes de eliminación se encuentran por encima del 88%, lo cual concuerda con lo esperado según lo mencionado en el apartado 1.1.1.5 por Matagui et al. (1998).

Debido a que el comportamiento obtenido fue el mismo que para el caso del cobre, las tres suposiciones previamente realizadas en el apartado del mismo (3.3.8) también aplican para éste.

Adicionalmente, se puede agregar que aunque la tendencia obtenida fue la misma para ambos metales pesados, los rendimientos de eliminación del níquel alcanzados para el humedal horizontal son ligeramente inferiores a los rendimientos de eliminación de cobre, mientras que en el humedal vertical, los rendimientos de eliminación del níquel son superiores a los del cobre. Esto indica que a pesar de que los mecanismos de eliminación involucrados, y las condiciones del ambiente sean las mismas, y que ambos contaminantes sean metales pesados, la eliminación de los mismos también se ve condicionada por la naturaleza propia de cada uno. Por esta razón, la eliminación del níquel en el humedal vertical fue más efectiva que la del cobre, mientras que en el humedal horizontal ocurrió lo contrario.

El valor límite de níquel establecido por el Real Decreto 849/1986 (legislación española) para verter a aguas continentales es de 3 mg/l (3.000 µg/l), mientras que el valor límite, según el Decreto 130/20030

(normativa catalana), para verter a depuradora municipal es de 5 mg/l (5.000 µg/l) (ver sección 1.1). Como es posible notar, de igual manera que como ocurrió con el cobre, aun habiendo agregado níquel al agua residual vitivinícola base, las concentraciones alcanzadas en los efluentes de ambos humedales son inferiores a los límites.

Es importante recordar que para el metalaxil y los metales pesados, el valor de entrada utilizado fue el teórico, y por lo tanto, puede ser que en la realidad las concentraciones del afluente hayan sido otras, lo que resultaría en porcentajes de eliminación diferentes. De todas maneras, es posible observar, que los humedales construidos que utilizan corcho como material granular funcionan para eliminar estos contaminantes propios de las aguas residuales de la industria vitivinícola, que son difíciles de degradar. Adicionalmente, fue posible comprobar que sirven para eliminar contaminantes encontrados típicamente en las aguas residuales, como la DQO, DBO₅, y los compuestos del nitrógeno y del fósforo.

En la Tabla 3.29, se puede encontrar, de forma resumida, marcado con una “X”, cuál de los dos humedales de corcho (vertical u horizontal) consiguió un mejor desempeño en cuanto a su capacidad para eliminar los distintos contaminantes presentes en las aguas residuales vitivinícolas.

Tabla 3.29. Desempeño de los Humedales de Corcho para Eliminar Contaminantes de las Aguas Residuales de la Industria Vitivinícola en Base a su Configuración (Fuente: Elaboración Propia, 2017)

Contaminante	Humedal Vertical	Humedal Horizontal
DQO	X	
DBO ₅	X	
Amonio	X	
Nitratos,	X ⁽¹⁾	
Nitrógeno Total	X	
Fósforo Total		X
Metalaxil		X
Cobre		X
Níquel		X

Nota (1): Los resultados obtenidos para los nitratos difieren de lo esperado, ya que las condiciones aerobias que caracterizan al humedal vertical, no resultan favorables para que se lleve a cabo el proceso de desnitrificación.

En general, es posible evidenciar que el humedal vertical tuvo un mayor desempeño removiendo los contaminantes más comunes (DQO, DBO₅, amonio, nitratos, y nitrógeno total), mientras que el horizontal resultó más adecuado para eliminar el fósforo total y los contaminantes propios de la industria vitivinícola (metalaxil y metales pesados).

A pesar de que no todos los contaminantes estudiados pudieron compararse con los valores límite de vertidos establecidos en la legislación española y catalana, en aquellos casos en que sí fue posible, se pudo notar, que exceptuando el metalaxil los últimos días de la fase de contaminación, el resto de los contaminantes alcanzaron concentraciones por debajo de estos límites. Sin embargo, como durante la fase de descontaminación, en la cual no se añadió un adicional de pesticidas, el metalaxil también cumplió con los límites, se puede inferir que mediante el empleo de este tipo de sistemas como tratamiento terciario de aguas residuales vitivinícolas, es posible garantizar que los efluentes de los mismos cumplan con las legislaciones de vertido. A pesar de que para la mayoría de los contaminantes,

el agua de entrada a los humedales, ya cumplía con ambas legislaciones, se consideró importante realizar esta comparación para verificar que en el efluente también fuera así.

En resumen, se puede deducir que los resultados obtenidos resultan beneficiosos para las empresas vitivinícolas, porque implican que éstas pueden mejorar la calidad de sus efluentes mediante un sistema de humedales construidos, el cual es económico y ambientalmente amigable. Adicionalmente, al poder emplear los residuos de corcho como el material granular de los mismos, es posible que este tipo de industria sea introducido a una economía circular. Finalmente, el combinar estos dos factores también les resulta ventajoso, porque además les permite disminuir el impacto ambiental generado por sus actividades.

Por otro lado, se recomienda repetir el ensayo para corroborar que las tendencias obtenidas para todos los contaminantes son adecuadas, y no producto de errores cometidos durante la toma y caracterización de la muestra. De igual manera, se recomienda que para futuros ensayos se tomen varias muestras de entrada y de salida cada día, para poder tener mayor cantidad de datos y así poder realizar un mejor estudio de los comportamientos.

Cabe señalar, que esta experiencia se realizó empleando agua residual de Codornú que ha sido sometida previamente a un tratamiento primario y secundario, debido a que en estos momentos, en la misma empresa, se están realizando pruebas preliminares para evaluar el desempeño de un sistema de humedales construidos que utiliza corcho como material granular, que está instalado en su terreno. Sería interesante realizar las mismas pruebas empleando agua que no ha sido sometida al tratamiento secundario para ver cómo varía el desempeño de cada tipo de humedal al trabajar con cargas contaminantes más elevadas. De esta manera, se podría verificar si los humedales serían capaces de soportar y disminuir cargas mayores, para que así, en caso de que el tratamiento secundario falle y no alcance las concentraciones esperadas, igual se pueda garantizar el cumplimiento de los valores de vertido, empleando humedales como tratamientos terciarios.

4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Para alcanzar el objetivo general de este TFM, se realizaron tres actividades principales: 1) un estudio de la cinética de adsorción del metalaxil en el corcho utilizando para su detección, un método espectrofotométrico UV-V, 2) un ensayo con humedales de grava y corcho, para determinar si el de corcho podría utilizarse para eliminar contaminantes típicamente encontrados en aguas residuales (DQO, DBO₅, amonio, nitratos, nitrógeno total y fósforo total), y 3) una evaluación del desempeño de un humedal vertical y uno horizontal, ambos de corcho, para tratar aguas residuales vitivinícolas, mediante la eliminación de los contaminantes presentes en las mismas (DQO, DBO₅, amonio, nitratos, nitrógeno total, fósforo total, metalaxil, cobre y níquel). A continuación se exponen las conclusiones alcanzadas en cada una de ellas.

En primer lugar, a partir de la puesta en punto del método espectrofotométrico UV-V como método de detección del metalaxil y de los experimentos de estudio de cinética de adsorción, fue posible concluir que:

- La longitud de onda de trabajo es de 266,0 nm.
- La recta de calibrado viene definida por la ecuación: $y=0,021*x+0,0018$, y se puede aplicar en un rango de trabajo de 2 a 30 mg/l.
- No deberían haber inconvenientes en realizar el estudio de cinética del metalaxil en el corcho con una solución de concentración inicial de 5 mg/l.
- La materia orgánica que es liberada por el corcho genera una interferencia en las lecturas de absorbancia reportadas por el espectrofotómetro UV-V.
- A medida que el corcho es lavado, tanto por tiempos de lavado, como por ciclos de lavado, la cantidad de materia orgánica que libera, disminuye.
- Existe una relación entre la disminución de la coloración de las muestras de lavado y la disminución de la absorbancia de la misma.
- Por ninguno de los dos métodos de lavado intentados (tiempos y ciclos de lavado) fue posible lograr un lavado homogéneo del corcho.
- De acuerdo al grado de lavado que haya recibido cada partícula de corcho, y a la forma y tamaño propio de la misma, la cantidad de materia orgánica que tiene disponible para liberar, es diferente.
- Cuando el corcho es sometido a algún tipo de proceso de movimiento, el roce que se da entre los pedazos de corcho favorece a que éste libere mayores cantidades de materia orgánica.
- No se logró eliminar la interferencia generada por la materia orgánica del corcho, por lo cual no fue posible llevar a cabo los estudios de cinética de adsorción.

- El uso de un método espectrofotométrico UV-V no resulta adecuado para la determinación de las concentraciones de metalaxil cuando se trabaja con un adsorbente que libera materia orgánica. Sin embargo, debido a que se obtuvo una recta de calibrado adecuada, este método económico y sencillo sí podría emplearse para determinar las concentraciones de metalaxil, si las mismas se encuentran por encima de los 2 mg/l y si no se trabaja con un adsorbente que libere materia orgánica, como por ejemplo, el carbón activado.

Con respecto al comportamiento general de los humedales, al analizar los datos de ambas plantas pilotos, fue posible concluir lo siguiente:

- Para los contaminantes en que la acción microbiana fue uno de los mecanismos de eliminación más importantes, los rendimientos de eliminación fueron mejorando con el transcurso del tiempo debido al desarrollo de las poblaciones microbianas, como por ejemplo, la DQO.
- El usar restos de corcho puede resultar adecuado para tratar aguas que presenten una baja carga orgánica, pero que en los casos en que el agua residual a tratar presenta altas cargas orgánicas, la materia orgánica que libera el corcho durante los primeros meses de funcionamiento, puede resultar excesiva.
- El rendimiento de eliminación del amonio y del nitrógeno total, se ve afectado por el contenido de nitrógeno orgánico en el sistema.
- Fue posible comprobar que la escasa movilidad que presentan los compuestos que contienen fósforo dificulta la eliminación del mismo, ya que en la mayoría de los casos se obtuvieron concentraciones más elevadas en los efluentes que en los afluentes, por lo cual, en general, fue el contaminante en el que se alcanzaron los menores rendimientos de eliminación.
- El desempeño del corcho para adsorber contaminantes se reduce a medida que transcurre el tiempo, debido a que pierde capacidad de adsorción, lo cual ocasiona que los rendimientos de eliminación de aquellos contaminantes en los cuales éste es uno de los mecanismos protagonista, como es el caso del metalaxil, disminuyan con el tiempo.

Con respecto al análisis de los datos de la PP1, fue posible concluir que:

- El desarrollo microbiano se vio favorecido por la materia orgánica liberada por el corcho, por lo cual, en general, el humedal de corcho consiguió alcanzar mayores porcentajes de eliminación que el humedal de grava.
- Fue posible comprobar que durante los primeros riegos (lavados), la cantidad de materia orgánica liberada por el corcho es mayor, lo que disminuye el desempeño de los humedales en cuanto a su eliminación de la DQO.
- Los rendimientos alcanzados para los nitratos, fue mayor a los alcanzados para el amonio, lo cual, por tratarse de humedales verticales, difiere de lo esperado.

- Los humedales que utilizan corcho como material granular funcionan a un nivel similar que los humedales de grava.
- El corcho puede ser utilizado como material granular en sistemas de humedales construidos, para eliminar los contaminantes típicamente encontrados en aguas residuales, lo que sería propicio y beneficioso porque se estaría aprovechando un residuo en el proceso, evitando así que culmine en los vertederos y contribuya con el problema del aumento de desechos

Por otro lado, en base a los resultados obtenidos a partir del análisis de los datos de la PP2, fue posible concluir que:

- Dentro del período inicial de funcionamiento de los humedales de corcho, éste presenta un punto de máxima liberación de materia orgánica, que no necesariamente coincide con el primer lavado.
- Tanto, los humedales verticales de corcho, como los horizontales, pueden emplearse para remover los contaminantes de las aguas residuales vitivinícolas.
- El humedal vertical tuvo un mayor desempeño removiendo los contaminantes más comunes (DQO, DBO₅, amonio, nitratos, y nitrógeno total), mientras que el horizontal resultó más adecuado para eliminar el fósforo total y los contaminantes propios de la industria vitivinícola (metalaxil y metales pesados).
- En el caso de los nitratos, los rendimientos de eliminación alcanzados en el humedal vertical fueron mayores a los del humedal horizontal, lo cual difiere de lo esperado.
- Las condiciones aerobias que caracterizan los humedales verticales favorecen la actividad microbiana y por lo tanto, la eliminación de los contaminantes en los cuales ésta fue uno de los mecanismos de eliminación protagonista. Por otro lado, para los contaminantes en que la asimilación por plantas y la adsorción en el material granular fueron los mecanismos principales de eliminación, se vio favorecido más bien el humedal horizontal, debido a que las raíces ocupaban una mayor área para asimilar contaminantes y el corcho presentaba mayor cantidad de espacios activos para adsorberlos.
- El empleo de este tipo de sistemas como tratamiento terciario de las aguas residuales vitivinícolas, permite garantizar que los efluentes de los mismos cumplan con los valores límites de vertido establecidos por la legislación española (Real Decreto 849/1986) y catalana (Decreto 130/2003).

En síntesis, a partir de la elaboración de este TFM, se concluyó que los humedales construidos que utilizan corcho como material granular funcionan para eliminar los contaminantes de las aguas residuales de la industria vitivinícola. Esto resulta beneficioso para las empresas vitivinícolas porque implica que mediante el empleo de sistemas, que son económicos y ambientalmente amigables, podrían

introducirse a una economía circular, y disminuir los impactos ambientales generados por sus actividades.

Por último, en cuanto a la metodología que emplearon los miembros de la Cátedra de la UNESCO de Sostenibilidad de la UPC, para conseguir los datos que fueron analizados en este TFM, se observó que:

- Hubo una insuficiencia de datos para poder realizar evaluaciones estadísticas adecuadas.
- Se tuvieron problemas, con los datos de DBO_5 proporcionados, lo cual podría deberse a un problema al utilizar el instrumento de análisis.
- Se cometieron ciertos errores al momento de caracterizar los compuestos de nitrógeno (amonio, nitratos y nitrógeno total), lo que se tradujo en errores en los datos proporcionados y por ende en los porcentajes de eliminación calculados a partir de los mismos.
- Debido a que en cada campaña de la PP1 se modificaron dos variables (el caudal y el estado de maduración del humedal), no fue posible comparar los porcentajes de remoción alcanzados entre las distintas campañas.
- No se proporcionaron datos de entrada para el metalaxil y los metales pesados, por lo cual se empleó el valor teórico para determinar los porcentajes de eliminación, lo cual afecta los rendimientos calculados.

Debido a esto, para optimizar la metodología empleada y obtener resultados de mayor fiabilidad en futuras investigaciones, se recomienda:

- Tomar suficientes réplicas de cada medida de manera de poder realizar un análisis de la calidad de los datos mediante pruebas estadísticas adecuadas.
- Adiestrar al personal de una manera adecuada, especialmente en el empleo de los métodos analíticos y en los protocolos de las metodologías a seguir.
- Tener un mayor control de los procesos.
- Caracterizar tanto las muestras de entrada, como de salida, de manera que los resultados obtenidos reflejen de mejor manera la realidad de la práctica llevada a cabo.
- Llevar un registro de control de incidencias.

Adicionalmente, se recomienda repetir las experiencias llevadas a cabo en las plantas pilotos, teniendo en cuenta las recomendaciones anteriores, para así poder corroborar las conclusiones realizadas en cuanto a los comportamientos y las tendencias obtenidas al realizar este TFM.

5 FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

Algunas experiencias que podrían llevarse a cabo para complementar el trabajo realizado son:

- Realizar, mediante el empleo de un espectrofotómetro UV-V, estudios de adsorción del metalaxil usando un soporte que no libere materia orgánica como el carbón activado, para verificar si podría emplearse como un método sencillo y económico de determinación del mismo.
- Realizar estudios de cinética de adsorción del metalaxil en el corcho empleando otros métodos de determinación, de forma de poder entender el proceso de adsorción que se lleva a cabo entre estos compuestos, de mejor manera. Realizar los estudios modificando distintas variables, como el pH, el diámetro de la partícula del corcho, la concentración inicial de la solución y la temperatura.
- Estudiar la competencia que puede darse entre los pesticidas y los metales pesados presentes en las aguas residuales vitivinícolas para ser adsorbidos por el corcho.
- Realizar ensayos para determinar el punto de liberación máxima de materia orgánica del corcho.
- Llevar a cabo las experiencias de las plantas pilotos utilizando corcho de distinto tamaño para determinar cómo el tamaño de la partícula del adsorbente puede afectar el desempeño de los humedales para eliminar contaminantes.
- Estudiar a más detalle las interrelaciones que se dan entre los elementos involucrados en el sistema, es decir, la vegetación, la biopelícula y el material granular.
- Realizar pruebas en la PP2 empleando agua residual vitivinícola que no ha sido sometida a un tratamiento secundario, para ver cómo se comportan tratando aguas residuales con mayor carga contaminante.
- Realizar experimentos en los que el corcho sea previamente tratado, o en los que en los primeros meses de funcionamiento se agregue un humedal adicional de grava, o una sección de grava al final del humedal de corcho, para comprobar si efectivamente éstas acciones permiten controlar las concentraciones elevadas de DQO y DBO_5 que resultan de la liberación de la materia orgánica del corcho.
- Evaluar el desempeño de los humedales con corcho para eliminar contaminantes emergentes poco biodegradables propios de aguas residuales de otro tipo de industrias, como medicamentos y disruptores endocrinos.

6 REFERENCIAS

- AguasIndustriales. (2014). Aguas Industriales: Principales corrientes contaminantes en el sector bodegas y alcohólicas. Retrieved April 23, 2017, from <http://aguasindustriales.es/aguas-residuales-en-bodegas/>
- Aguilar, L. (2016a). *170331_IPCT_Seguimiento_Pilotos_V20LA*. Barcelona, España.
- Aguilar, L. (2016b). *Parámetros de diseño de humedales construidos de flujo subsuperficial para diversas condiciones atmosféricas, contaminantes y medios filtrantes. Caudal horizontal y vertical*. Barcelona, España.
- Aguilar, L. (2017). *170522_ECORKWASTE_Seguimiento_Parametros_resumen_V7LA (Codorníu)*. Barcelona, España.
- Aguirre, P. (2004). Mecanismos de Eliminación de la Materia Orgánica y de los Nutrientes en Humedales Construidos de Flujo Subsuperficial. In J. Garcia, J. Morató, & J. Bayona (Eds.), *Nuevos Criterios para el Diseño y Operación de Humedales Construidos* (pp. 17–29). Barcelona: Ediciones CPET, Centro de Publicaciones de Campus Nord. Retrieved from <http://cpet.upc.es>
- Argel, C., & Aguilar, L. (2016). *PROGRAMA DE MUESTREO PILOTOS IPCT*. Barcelona, España.
- ASECOR. (n.d.-a). *el corcho: ecológico, sostenible y reciclable*. Extremadura, España.
- ASECOR. (n.d.-b). Propiedades del Corcho. Retrieved June 4, 2017, from <http://www.asecor.com/corcho.php?lang=es&sec=2>
- Bécares, E. (2004). Función de la Vegetación y Procesos de Diseño de Humedales Construidos de Flujo Subsuperficial Horizontal y Flujo Superficial. In J. Garcia, J. Morató, & Josep Bayona (Eds.), *Nuevos Criterios para el Diseño y Operación de Humedales Construidos* (pp. 51–62). Barcelona: Ediciones CPET, Centro de Publicaciones de Campus Nord. Retrieved from <http://cpet.upc.es>
- Bhatia, M., & Goyal, D. (2013). *Analyzing Remediation Potential of Wastewater Through Wetland Plants: A Review. Environmental Progress & Sustainable Energy*. Punyab, India. <https://doi.org/10.1002/ep>
- Boussahel, R., Irinislmane, H., Harik, D., Khadija, A., & Moussaoui, M. (2009). Adsorption, Kinetics, and Equilibrium Studies on Removal of 4,4-DDT from Aqueous Solutions Using Low-Cost Adsorbents. *Taylor and Francis Group*, 1547–1558. <https://doi.org/10.1080/00986440903155733>
- Cambodia HARVEST. (2013). *Agrochemical General Information Sheet - Metalaxyl*. Phnom Penh, Cambodia.
- Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la UPC. (n.d.). REAGRITTECH. Retrieved April 4, 2017, from <http://www.unescosost.org/en/project/reagritech/>
- Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la UPC. (2017a). *170618_IPCT_Resultado UPC_V2LA*. Barcelona, España.
- Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la UPC. (2017b). *PROTOCOLO DEL PROYECTO A ESCALA PILOTO ECORKWASTE*. Barcelona, España.
- Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la UPC. (2017c). *Resultats pesticides i metalls_IPTC_ICSURO*. Barcelona, España.
- Chubar, N., Carvalho, J., & Neiva, J. (2004). Cork biomass as biosorbent for Cu(II), Zn(II) and Ni(II). *Colloids and Surfaces A*, (230), 57–65. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2003.09.014>
- Condorchem Envitech. (2016). Tratamiento de aguas residuales en la industria del vino. Retrieved April 23, 2017, from <http://blog.condorchem.com/tratamiento-de-aguas-residuales-en-la-industria-del-vino/>
- CTM, & ICSuro. (2016). *Analysis of winery wastewater (CTM with ICSuro)*. Barcelona, España.
- De la Varga, D. (2014). *DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES EN DIGESTORES ANAEROBIOS Y HUMEDALES CONSTRUIDOS: APLICACIÓN A LA INDUSTRIA VITIVINÍCOLA*. Universidade da Coruña.
- Departamento de Medio Ambiente. DECRETO 130/2003, de 13 de mayo, por el que se aprueba el Reglamento de los servicios públicos de saneamiento. (2003). España.
- Economía Circular. (2017). Economía Circular. Retrieved March 28, 2017, from

- <http://economiacircular.org/>
- El-saharty, A., & Hassan, I. A. (2014). Photochemical Purification of Wastewater from the Fungicides and Pesticides Using Advanced Oxidation Processes. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 8(January), 434–441.
- EPA. (1994). *R.E.D. FACTS - Metalaxyl*. Washington D.C., Estados Unidos.
- Escuela Organización Industrial. (2008). Características y tratamientos de las aguas residuales industriales por sectores: agrícolas y alimentarias II. Instalaciones bodegueras, bebidas alcohólicas y elaboración de azúcar de remolacha. *Escuela Organización Industrial: Máster Profesional En Ingeniería Y Gestión Medio Ambiental*, 1–41.
- Fernández, G. (2009). Enantiómeros. Retrieved April 15, 2017, from <http://www.quimicaorganica.net/enantiomeros.html>
- Fundación Ellen MacArthur. (2014). *HACIA UNA ECONOMÍA CIRCULAR Resumen Ejecutivo*.
- García, J. (2004). Humedales Construidos para Controlar la Contaminación: Perspectiva sobre una Tecnología en Expansión. In J. García, J. Morató, & J. Bayona (Eds.), *Nuevos Criterios para el Diseño y Operación de Humedales Construidos* (pp. 7–16). Barcelona: Ediciones CPET, Centro de Publicaciones de Campus Nord. Retrieved from <http://cpet.upc.es>
- García, J., & Corzo, A. (2008). Depuración con Humedales Construidos-Guía Práctica de Diseño, Construcción y Explotación de Sistemas de Humedales de Flujo Subsuperficial. *Universidad Politécnica de Cataluña*, 1–96. Retrieved from http://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2117/2474/JGarcia_and_ACorzo.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- González, M. (2011). Lignina - La química de la madera. Retrieved April 15, 2017, from <http://quimica.laguia2000.com/elementos-quimicos/lignina-la-quimica-de-la-madera#ixzz4aZZm57w2>
- Health Canada. (2008). *Metalaxyl and Metalaxyl-M*. Ottawa, Canada.
- Huerta, S. (1995). Adsorción. Retrieved August 3, 2017, from <http://sgpwe.izt.uam.mx/files/users/uami/sho/Adsorcion.pdf>
- INECC. (n.d.). Metalaxil. Retrieved August 4, 2017, from <http://www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/pdf/metalaxil.pdf>
- Instituto Junin. (2001). Soluciones. Retrieved August 3, 2017, from http://www.elgeometra.com.ar/quimica/apunte/Xtras/unidad_3.pdf
- IWA Specialist Group on Use of Macrophytes in Water Pollution Control. (2006). *Constructed Wetlands for Pollution Control. Processes, Performance, Design and Operation*. London, United Kingdom.
- Jové, P., Fiol, N., Villaescusa, I., Verdum, M., Aguilar, L., Bosch, C., & Morató, J. (2017). The use of cork waste as a sorbent for pesticides and heavy metals generated during wine manufacturing process.
- Kouzayha, A., Rahman Rabaa, A., Al Iskandarani, M., Beh, D., Budzinski, H., & Jaber, F. (2012). Multiresidue Method for Determination of 67 Pesticides in Water Samples Using Solid-Phase Extraction with Centrifugation and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *American Journal of Analytical Chemistry*, 3(3), 257–265. <https://doi.org/10.4236/ajac.2012.33034>
- Krika, F., Azzouz, N., & Chaker Ncibi, M. (2011). Adsorptive removal of cadmium from aqueous solution by cork biomass: Equilibrium, dynamic and thermodynamic studies. *Arabian Journal of Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.12.013>
- Krika, F., & Farouk, O. (2015). Removal of methyl orange from aqueous solution via adsorption on cork as a natural and low-cost adsorbent: equilibrium, kinetic and thermodynamic study of removal process. *Desalination and Water Treatment*, 53(13), 3711–3723. Retrieved from <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/19443994.2014.995136?scroll=top&needAccess=true>
- Lara, J. (1998). *Depuración de Aguas Residuales Municipales con Humedales Artificiales*. Universidad Politécnica de Catalunya.
- LIFE14. (2015). *LIFE14 ENV/ES/000460 TECHNICAL APPLICATION FORMS - Part B - technical summary and overall context of the project*. Spain.
- Lyu, T. (2016). *Removal of emerging organic pollutants in constructed wetlands: imazalil and tebuconazole as model pesticides*. Universidad de Aarhus.

- Marín, J. M., Gracia-Lor, E., Sancho, J. V., López, F. J., & Hernández, F. (2009). Application of ultra-high-pressure liquid chromatography-tandem mass spectrometry to the determination of multi-class pesticides in environmental and wastewater samples. Study of matrix effects. *Journal of Chromatography A*, 1216(9), 1410–1420. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.12.094>
- Martín, Y., Torres, S., Medina, M. J., Villanueva, R. M., Sagrado, S., Escuder, L., ... Yebra, Á. (n.d.). Operaciones básicas en análisis químico, farmacéutico y medioambiental. Retrieved March 3, 2017, from http://www.uv.es/gammmm/Subsitio_Operaciones/6_Calibracion.htm
- Masi, F., Conte, G., Martinuzzi, N., & Pucci, B. (2002). Winery high organic content wastewaters treated by constructed wetlands in mediterranean climate. *IWA 8th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control*, (September 2017), 1–9.
- Matagui, S. V., Swai, D., & Mugabe, R. (1998). A review of heavy metal removal mechanisms in wetlands. *Trop. Hydrobiol. Fish.*, (8), 23–35.
- Méndez, F., & Silva, G. (2009). *Nuevas Posibilidades para la industria de la subericultura Obtención de corcho por medio de su reciclaje*. Universidad de Chile.
- Ministerio de Obras Públicas y Urbanismo. Real Decreto 849/1986, de 11 de abril, por el que se aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico, que desarrolla los títulos preliminar, I, IV, V, VI y VII de la Ley 29/1983, de 3 de agosto, de Aguas (1986). España.
- OEMV. (2014). *El vino en cifras – Año 2014*. España.
- Ortega, M. C., Moreno, M. T., Aguado, M. T., Ordovás, J., & Ordovás, M. T. A. J. (1993). Utilización De Los Residuos De La Industria Del Corcho Como Sustrato Hortícola. *Congreso Forestal Español, Lourizán - Pontevedra. 1993*, 257–262.
- Osorio, G., & Rodríguez, A. (2014). *Estudio de la influencia del tiempo de retención celular sobre la reducción de materia orgánica carbonácea y nitrógeno en una nueva configuración del sistema de estabilización por contacto tratando agua residual doméstica*. Universidad del Valle. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Rodríguez-Cruz, S., Andrades, M. S., Sanchez-Camazano, M., & Sanchez-Martin, M. J. (2007). Relationship between the adsorption capacity of pesticides by wood residues and the properties of woods and pesticides. *Environmental Science and Technology*, 41(10), 3613–3619. <https://doi.org/10.1021/es062616f>
- Rosell, M. (2017). Economía Circular para todos los Públicos. Retrieved March 28, 2017, from <http://cotec.es/economia-circular-para-todos-los-publicos/>
- Roy, W., Krapac, I., Chou, S., & Griffin, R. (1992). *Bach type adsorption procedures for estimating soil Adsorption of Chemicals*. Washington D.C., Estados Unidos.
- Sanz, M. (2014). Eliminación biológica de Nitrógeno y Fósforo en EDAR's. Retrieved August 6, 2017, from <https://www.aguasresiduales.info/revista/blog/eliminacion-biologica-de-nitrogeno-y-fosforo-en-edars>
- Sfaksi, Z., Azzouz, N., & Abdelwahab, A. (2014). Removal of Cr(VI) from water by cork waste. *Arabian Journal of Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.05.031>
- Shareef, K. M., & Hamadamin, S. I. (2009). Adsorption of Metalaxyl and Glyphosate on Six Erbilian Agricultural Soils. *Asian Journal of Chemistry*, 21(4), 2673–2683.
- Sinergia. (n.d.). Sistemas de Depuración en Bodegas. *Proyecto Life Sinergia, Life03(ENV/E/0085)*, 1–34.
- Tchobanoglous, G., Burton, F., & Stensel, H. (2003). *Wastewater Engineering. Treatment and Reuse* (4ta Edición). Estados Unidos: McGraw Hill.
- Tran, V. S., Ngo, H. H., Guo, W., Zhang, J., Liang, S., Ton-That, C., & Zhang, X. (2015). Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. *Bioresource Technology*, 182, 353–363. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.003>
- Tubert, I., & Talanquer, V. (1997). Sobre adsorción. *Para Saber, Experimentar Y Simular*, 186–190.
- UNA. (n.d.). Metalaxil. Retrieved August 4, 2014, from <http://www.plaguicidasdecentroamerica.una.ac.cr/index.php/base-de-datos-menu/373-metalaxil>
- Urbina Vinos Blog. (2012). Tapón de Corcho. Retrieved March 15, 2017, from <http://urbinavinos.blogspot.com.es/2012/01/tapon-de-corcho.html>
- Wanyika, H. (2013). Sustained release of fungicide metalaxyl by mesoporous silica nanospheres. *Nanoparticle Research*, (Julio). <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1831-y>

Zaugg, S. D., Smith, S. G., & Schroeder, M. P. (2006). *Determination of Wastewater Compounds in Whole Water by Continuous Liquid – Liquid Extraction and Capillary-Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry Determination of Wastewater Compounds in Whole Water by Continuous Liquid – Liquid Extraction and Cap.* USGS Techniques and methods, Book 5. Virginia, Estados Unidos.

ANEXO A - DATOS DE LA PP1 PROPORCIONADOS

En las siguientes tablas se pueden encontrar los datos correspondientes a la PP1, que fueron utilizados para realizar la evaluación del desempeño de los humedales verticales construidos en cuanto a su capacidad para remover los contaminantes que típicamente se encuentran en las aguas residuales (ver apartado 3.2). Éstos se obtuvieron bajo el marco del proyecto Europeo LIFE REAGRITECH, y fueron proporcionados por la Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la Universidad Politécnica de Catalunya. En la Tabla A.1 se encuentran los valores de entrada (del afluente) de ambos tipos de humedales, en la Tabla A.2 se pueden observar los valores de salida (del efluente) del humedal de corcho y en la Tabla A.3 están expuestos los valores del efluente del humedal de grava.

Tabla A.1. Datos del Afluente de los Humedales de Corcho y Grava de la PP1 - Proyecto LIFE REAGRITECH (Fuente: Aguilar, 2016a)

Datos de Entrada de la PP1 ⁽¹⁾						
Medición	DQO [mg/l]	DBO ₅ [mg/l]	Amonio [mg/l] ⁽²⁾	Nitratos [mg/l] ⁽³⁾	N Total [mg/l]	P Total [mg/l]
Campaña 1 (Q=50 l/d)						
Medida 1	202,00	100,00	>80,00	14,50	201,00	16,30
Medida 2	244,00	170,00	>80,00	29,10	237,00	16,56
Medida 3	465,00	130,00	80,00	23,40	190,00	13,24
Campaña 2 (Q=75 l/d)						
Medida 1	190,00	-	177,00	36,40	331,00	16,37
Medida 2	207,00	-	171,50	55,50	300,00	15,91
Medida 3	225,00	110,00	129,50	54,70	262,00	16,30
Campaña 3 (Q=100 l/d)						
Medida 1	160,00	-	246,50	66,60	273,00	16,30
Medida 2	89,00	-	137,00	47,80	251,00	13,90
Medida 3	158,00	180,00	191,50	21,40	262,00	24,20
Campaña 4 (Q=150 l/d)						
Medida 1	349,00	240,00	210,50	37,30	348,00	24,45
Medida 2	204,00	-	215,50	40,50	355,00	24,45
Medida 3	338,00	-	183,50	26,40	252,00	24,45
Campaña 5 (Q=200 l/d)						
Medida 1	146,00	380,00	113,50	42,80	285,00	13,50
Medida 2	290,00	-	90,50	112,30	282,00	22,20
Medida 3	130,00	-	281,00	27,80	330,00	19,27

Nota (1): Los datos de entrada fueron los mismos para ambos tipos de humedales.

Nota (2): Las unidades se encuentran expresadas en mg de NH₄-N.

Nota (3): Las unidades se encuentran expresadas en mg de NO₃-N.

Tabla A.2. Datos del Efluente del Humedal de Corcho de la PPI-Proyecto LIFE REAGRITTECH (Fuente: Aguilar, 2016a)

Datos de Salida del Humedal de Corcho						
Medición	DQO [mg/l]	DBO ₅ [mg/l]	Amonio [mg/l] ⁽¹⁾	Nitratos [mg/l] ⁽²⁾	N Total [mg/l]	P Total [mg/l]
Campaña 1 (Q=50 l/d)						
Medida 1	104,00	70,00	93,70	20,90	180,00	8,15
Medida 2	114,00	80,00	105,10	31,80	167,00	8,15
Medida 3	66,00	80,00	93,30	24,00	169,00	11,33
Campaña 2 (Q=75 l/d)						
Medida 1	104,00	80,00	102,30	35,60	270,00	15,06
Medida 2	75,00	-	134,50	27,10	277,00	16,63
Medida 3	78,00	70,00	123,50	24,70	248,00	16,30
Campaña 3 (Q=100 l/d)						
Medida 1	88,00	60,00	188,50	32,20	205,00	16,30
Medida 2	40,00	-	191,00	28,70	140,00	16,30
Medida 3	87,00	60,00	231,50	28,00	200,00	19,50
Campaña 4 (Q=150 l/d)						
Medida 1	71,00	50,00	130,00	24,40	257,00	22,60
Medida 2	73,00	-	177,50	37,50	341,00	21,80
Medida 3	67,00	-	155,50	35,70	285,00	9,90
Campaña 5 (Q=200 l/d)						
Medida 1	51,00	20,00	105,00	38,40	224,00	15,10
Medida 2	38,00	-	87,00	54,50	249,00	22,30
Medida 3	32,00	20,00	79,00	49,20	328,00	20,90

Nota (1): Las unidades se encuentran expresadas en mg de NH₄-N.

Nota (2): Las unidades se encuentran expresadas en mg de NO₃-N.

Tabla A.3. Datos del Efluente del Humedal de Grava de la PPI – Proyecto LIFE REAGRITTECH (Fuente: Aguilar, 2016a)

Datos de Salida del Humedal de Grava						
Medición	DQO [mg/l]	DBO ₅ [mg/l]	Amonio [mg/l] ⁽¹⁾	Nitratos [mg/l] ⁽²⁾	N Total [mg/l]	P Total [mg/l]
Campaña 1 (Q=50 l/d)						
Medida 1	31,00	40,00	82,20	18,00	206,00	23,60
Medida 2	13,00	60,00	87,00	18,90	195,00	25,10
Medida 3	14,00	50,00	71,30	34,40	170,00	7,11
Campaña 2 (Q=75 l/d)						
Medida 1	71,00	50,00	174,00	28,40	289,00	15,06
Medida 2	153,00	-	114,80	41,20	264,00	14,87
Medida 3	40,00	70,00	140,00	26,80	287,00	15,58
Campaña 3 (Q=100 l/d)						
Medida 1	57,00	70,00	166,50	21,50	201,00	16,00
Medida 2	59,00	-	157,50	28,60	275,00	16,30
Medida 3	106,00	60,00	137,00	30,00	205,00	24,45
Campaña 4 (Q=150 l/d)						
Medida 1	81,00	20,00	110,50	28,10	294,00	24,00
Medida 2	41,00	-	187,00	29,50	264,00	24,00
Medida 3	39,00		188,00	26,00	283,00	24,00
Campaña 5 (Q=200 l/d)						
Medida 1	29,00	20,00	68,50	32,60	250,00	18,00
Medida 2	104,00	-	87,00	30,60	197,00	22,00
Medida 3	80,00	40,00	185,00	36,00	280,00	19,00

Nota (1): Las unidades se encuentran expresadas en mg de NH₄-N.

Nota (2): Las unidades se encuentran expresadas en mg de NO₃-N.

ANEXO B - EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DE LOS DATOS DE LA PP1

En las siguientes tablas se pueden observar las evaluaciones de calidad realizadas a los datos de la PP1, de los distintos contaminantes (ver sección 3.2.2).

Los datos sombreados de rojo, representan aquellos datos que fueron descartados debido a que exhibían un comportamiento contrario al observado los otros dos días, es decir, que en el día descartado se removía o generaba contaminante, mientras que en los otros dos ocurría lo inverso.

Tabla B.1. Evaluación de la Calidad de los Datos de la DQO (Fuente: Elaboración Propia, 2017)⁽¹⁾

Tabla B.1. Evaluación de la Calidad de los Datos de la DQO (Fuente: Elaboración Propia, 2017)						
Caudal [l/d]	Tiempo [d]	Entrada [mg/l]	Corcho		Grava	
			Salida [mg/l]	Porcentaje de Eliminación [%]	Salida [mg/l]	Porcentaje de Eliminación [%]
Campaña 1						
50	37	202,00	104,00	48,51	31,00	84,65
50	38	244,00	114,00	53,28	13,00	94,67
50	39	465,00	66,00	85,81	14,00	96,99
Campaña 2						
75	65	190,00	104,00	45,26	71,00	62,63
75	66	207,00	75,00	63,77	153,00	26,09
75	67	225,00	78,00	65,33	40,00	82,22
Campaña 3						
100	100	160,00	88,00	45,00	57,00	64,38
100	101	89,00	40,00	55,06	59,00	33,71
100	102	158,00	87,00	44,94	106,00	32,91
Campaña 4						
150	128	349,00	71,00	79,66	81,00	76,79
150	129	204,00	73,00	64,22	41,00	79,90
150	130	338,00	67,00	80,18	39,00	88,46
Campaña 5						
200	164	146,00	51,00	65,07	29,00	80,14
200	165	290,00	38,00	86,90	104,00	64,14
200	166	130,00	32,00	75,38	80,00	38,46

Nota (1): A partir de datos de Aguilar, 2016a.

Como es posible observar, en el caso de la DQO, no se descartó ninguno de los datos.

Tabla B.2. Evaluación de la Calidad de los Datos de la DBO₅ (Fuente: Elaboración Propia, 2017)⁽¹⁾

Caudal [l/d]	Tiempo [d]	Entrada [mg/l]	Corcho		Grava	
			Salida [mg/l]	Porcentaje de Eliminación [%]	Salida [mg/l]	Porcentaje de Eliminación [%]
Campaña 1						
50	37	100,00	70,00	30,00	40,00	60,00
50	38	170,00	80,00	52,94	60,00	64,71
50	39	130,00	80,00	38,46	50,00	61,54
Campaña 2						
75	65	-	80,00	-	50,00	-
75	66	-	-	-	-	-
75	67	110,00	70	36,36	70,00	36,36
Campaña 3						
100	100	-	60,00	-	70,00	-
100	101	-	-	-	-	-
100	102	180,00	60,00	66,67	60,00	66,67
Campaña 4						
150	128	240,00	50,00	79,17	20,00	91,67
150	129	-	-	-	-	-
150	130	-	-	-	-	-
Campaña 5						
200	164	380,00	20,00	94,74	20,00	94,74
200	165	-	-	-	-	-
200	166	-	20.0	-	40.00	-

Nota (1): A partir de datos de Aguilar, 2016a.

Los datos sombreados de morado fueron descartados porque los valores eran mayores a los valores de DQO obtenidos ese mismo día. Por otro lado, los valores sombreados de marrón fueron eliminados debido a que el porcentaje de eliminación obtenido fue el mismo, tanto para los humedales de corcho, como para los humedales de grava. Finalmente, los valores sombreados de rosado se descartaron debido a que sólo se tenían datos de salida, y por lo tanto, debido a la falta de los datos de entrada, no era posible calcular la cantidad de contaminante que fue eliminado.

Tabla B.3. Evaluación de la Calidad de los Datos del Amonio (Fuente: Elaboración Propia, 2017)⁽¹⁾

Caudal [l/d]	Tiempo [d]	Entrada [mg/l] ⁽²⁾	Corcho		Grava	
			Salida [mg/l] ⁽²⁾	Porcentaje de Eliminación [%]	Salida [mg/l] ⁽²⁾	Porcentaje de Eliminación [%]
Campaña 1						
50	37	80,00	93,70	-17,13	82,20	-2,75
50	38	80,00	105,10	-31,38	87,00	-8,75
50	39	80,00	93,30	-16,63	71,30	10,88
Campaña 2						
75	65	177,00	102,30	42,20	174,00	1,69
75	66	171,50	134,50	21,57	114,80	33,06
75	67	129,50	123,50	4,63	140,00	-8,11
Campaña 3						
100	100	246,50	188,50	23,53	166,50	32,45
100	101	137,00	191,00	-39,42	157,50	-14,96
100	102	191,50	231,50	-20,89	137,00	28,46
Campaña 4						
150	128	210,50	130,00	38,24	110,50	47,51
150	129	215,50	177,50	17,63	187,00	13,23
150	130	183,50	155,50	15,26	188,00	-2,45
Campaña 5						
200	164	113,50	105,00	7,49	68,50	39,65
200	165	90,50	87,00	3,87	87,00	3,87
200	166	281,00	79,00	71,89	18,00	34,16

Nota (1): A partir de datos de Aguilar, 2016a.

Nota (2): Las unidades se encuentran expresadas en mg de NH₄-N.

Tabla B.4. Evaluación de la Calidad de los Datos de los Nitratos (Fuente: Elaboración Propia, 2017)⁽¹⁾

Tabla B.1. Evaluación de la Calidad de los Datos de los Filtros (Fuente: Elaboración propia, 2017)						
Caudal [l/d]	Tiempo [d]	Entrada [mg/l] ⁽²⁾	Corcho		Grava	
			Salida [mg/l] ⁽²⁾	Porcentaje de Eliminación [%]	Salida [mg/l] ⁽²⁾	Porcentaje de Eliminación [%]
Campaña 1						
50	37	14,5	20,9	-44,14	18,0	-24,14
50	38	29,1	31,8	-9,28	18,9	35,05
50	39	23,4	24,0	-2,56	34,4	-47,01
Campaña 2						
75	65	36,4	35,6	2,20	28,4	21,98
75	66	55,5	27,1	51,17	41,2	25,77
75	67	54,7	24,7	54,84	26,8	51,01
Campaña 3						
100	100	66,6	32,2	51,65	21,5	67,72
100	101	47,8	28,7	39,96	28,6	40,17
100	102	21,4	28,0	-30,84	30,0	-40,19
Campaña 4						
150	128	37,3	24,4	34,58	28,1	24,66
150	129	40,5	37,5	7,41	29,5	27,16
150	130	26,4	35,7	-35,23	26,0	1,52
Campaña 5						
200	164	428	38,4	10,28	32,6	23,83
200	165	112,3	54,5	51,47	30,6	72,75
200	166	27,8	49,2	-76,98	36,0	-29,86

Nota (1): A partir de datos de Aguilar, 2016a.

Nota (2): Las unidades se encuentran expresadas en mg de NO₃-N.

Tabla B.5. Evaluación de la Calidad de los Datos del Nitrógeno Total
(Fuente: Elaboración Propia, 2017)⁽¹⁾

Caudal [l/d]	Tiempo [d]	Entrada [mg/l]	Corcho		Grava	
			Salida [mg/l]	Porcentaje de Eliminación [%]	Salida [mg/l]	Porcentaje de Eliminación [%]
Campaña 1						
50	37	201,00	180,00	10,45	206,00	-2,49
50	38	237,00	167,00	29,54	195,00	17,72
50	39	190,00	169,00	11,05	170,00	10,53
Campaña 2						
75	65	331,00	270,00	18,43	289,00	12,69
75	66	300,00	277,00	7,67	264,00	12,00
75	67	262,00	248,00	5,34	287,00	-9,54
Campaña 3						
100	100	273,00	205,00	24,91	201,00	26,37
100	101	251,00	140,00	44,22	275,00	-9,56
100	102	262,00	200,00	23,66	205,00	21,76
Campaña 4						
150	128	348,00	257,00	26,15	294,00	15,52
150	129	355,00	341,00	3,94	264,00	25,63
150	130	252,00	285,00	-13,10	283,00	-12,30
Campaña 5						
200	164	285,00	224,00	21,40	250,00	12,28
200	165	282,00	249,00	11,70	197,00	30,14
200	166	330,00	328,00	0,61	280,00	15,15

Nota (1): A partir de datos de Aguilar, 2016a.

Tabla B.6. Evaluación de la Calidad de los Datos del Fósforo Total
(Fuente: Elaboración Propia, 2017)⁽¹⁾

(Fuente: Elaboración Propia, 2017)						
Caudal [l/d]	Tiempo [d]	Entrada [mg/l]	Corcho		Grava	
			Salida [mg/l]	Porcentaje de Eliminación [%]	Salida [mg/l]	Porcentaje de Eliminación [%]
Campaña 1						
50	37	16,30	8,15	49,98	23,60	-44,79
50	38	16,56	8,15	50,77	25,10	-51,56
50	39	13,24	11,33	14,41	7,11	46,31
Campaña 2						
75	65	16,37	15,06	7,97	15,06	7,97
75	66	15,91	16,63	-4,51	14,87	6,56
75	67	16,30	16,30	0,00	15,58	4,40
Campaña 3						
100	100	16,30	16,30	0,00	16,00	1,60
100	101	13,90	16,30	-17,37	16,30	-17,37
100	102	24,20	19,50	19,43	24,45	-1,21
Campaña 4						
150	128	24,45	22,60	7,60	24,00	0,00
150	129	24,45	21,80	10,80	24,00	0,00
150	130	24,45	9,90	59,60	24,00	0,00
Campaña 5						
200	164	13,50	15,10	-11,59	18,00	-34,06
200	165	22,20	22,30	-0,44	22,00	0,44
200	166	19,27	20,90	-8,22	19,00	3,55

Nota (1): A partir de datos de Aguilar, 2016a

Los valores sombreados de naranja fueron descartados debido a que las concentraciones de entrada de los tres días de muestreo presentaron exactamente el mismo valor.

En la campaña 3 se decidió no eliminar el valor del primer día de muestreo (1,60%) a pesar de que presentaba una situación inversa a las otras dos medidas (se eliminaba fósforo total, mientras que en los otros dos días se generaba), porque era un valor semejante al obtenido el tercer día y se consideró que la diferencia presentada en cuanto al escenario se debió a posibles errores sistemáticos que se pudieron haber cometido al momento del muestreo y de la caracterización.

ANEXO C - DATOS DE LA PP2 PROPORCIONADOS

En este Anexo se pueden encontrar los datos correspondientes a la PP2 que fueron utilizados para realizar la evaluación del desempeño de los humedales construidos de corcho con diferente configuración (horizontal y vertical), en cuanto a su capacidad para remover los contaminantes de las aguas residuales vitivinícolas (ver sección 3.3). Éstos se obtuvieron bajo el marco del proyecto Europeo LIFE ECORKWASTE y fueron proporcionados por la Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la Universidad Politécnica de Catalunya. En la Tabla C.1 se pueden observar los valores del afluente y del efluente, correspondientes a la DQO, DBO₅, amonio, nitratos, nitrógeno total y fósforo total de cada tipo de humedal. Por otro lado, los valores de salida del metalaxil y de los metales pesados (cobre y níquel) fueron proporcionados por medio de gráficas, las cuales están representadas en las Figuras C.1 y C.2. Los valores de entrada del metalaxil, y el cobre y el níquel no fueron proporcionados.

Tabla C.1. Datos de DQO, DBO₅, Amonio, Nitratos, Nitrógeno Total y Fósforo Total de los Humedales de la PP2- Proyecto LIFE ECORKWASTE
(Fuente: Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la UPC, 2017a)

Fase	Muestra ⁽¹⁾	DQO [mg/l]	DBO ₅ [mg/l]	Amonio [mg/l] ⁽³⁾	Nitratos [mg/l] ⁽⁴⁾	N Total [mg/l]	P Total [mg/l]
Contaminación	AC-T4	177,0	6,0	1,2	11,4	35,0	1,4
	HF-T4	142,0	6,0	2,0	17,9	28,0	2,6
	VF-T4	112,0	4,0	0,5	14,4	32,0	3,1
	AC-T8	204,0	6,0	1,1	19,7	34,0	1,5
	HF-T8	132,0	6,0	0,6	13,1	31,0	1,7
	VF-T8	89,0	3,0	0,3	12,0	30,0	1,8
Descontaminación	AC-T12	60,0	3,0	3,2	14,0	35,0	3,2
	HF-T12	120,0	10,0	1,2	14,9	33,0	3,3
	VF-T12	65,0	ND ⁽²⁾	0,4	14,3	33,0	4,1
	AC-T16	49,0	ND	3,5	11,6	35,0	2,8
	HF-T16	44,0	5,0	0,1	11,6	35,0	1,8
	VF-T16	47,0	ND	1,9	11,8	31,0	1,2

Nota (1): AC se refiere a la muestra del afluente, HF a la muestra del humedal horizontal, VF a la muestra del humedal vertical y T# se refiere al día en que se tomó la muestra.

Nota (2): Valor no disponible (ND) porque superaba al límite de medición del instrumento utilizado para obtener las concentraciones de DBO₅ en la muestra (OxiTop IS 12-6, marca WTW).

Nota (3): Las unidades se encuentran expresadas en mg de NH₄-N.

Nota (4): Las unidades se encuentran expresadas en mg de NO₃-N.

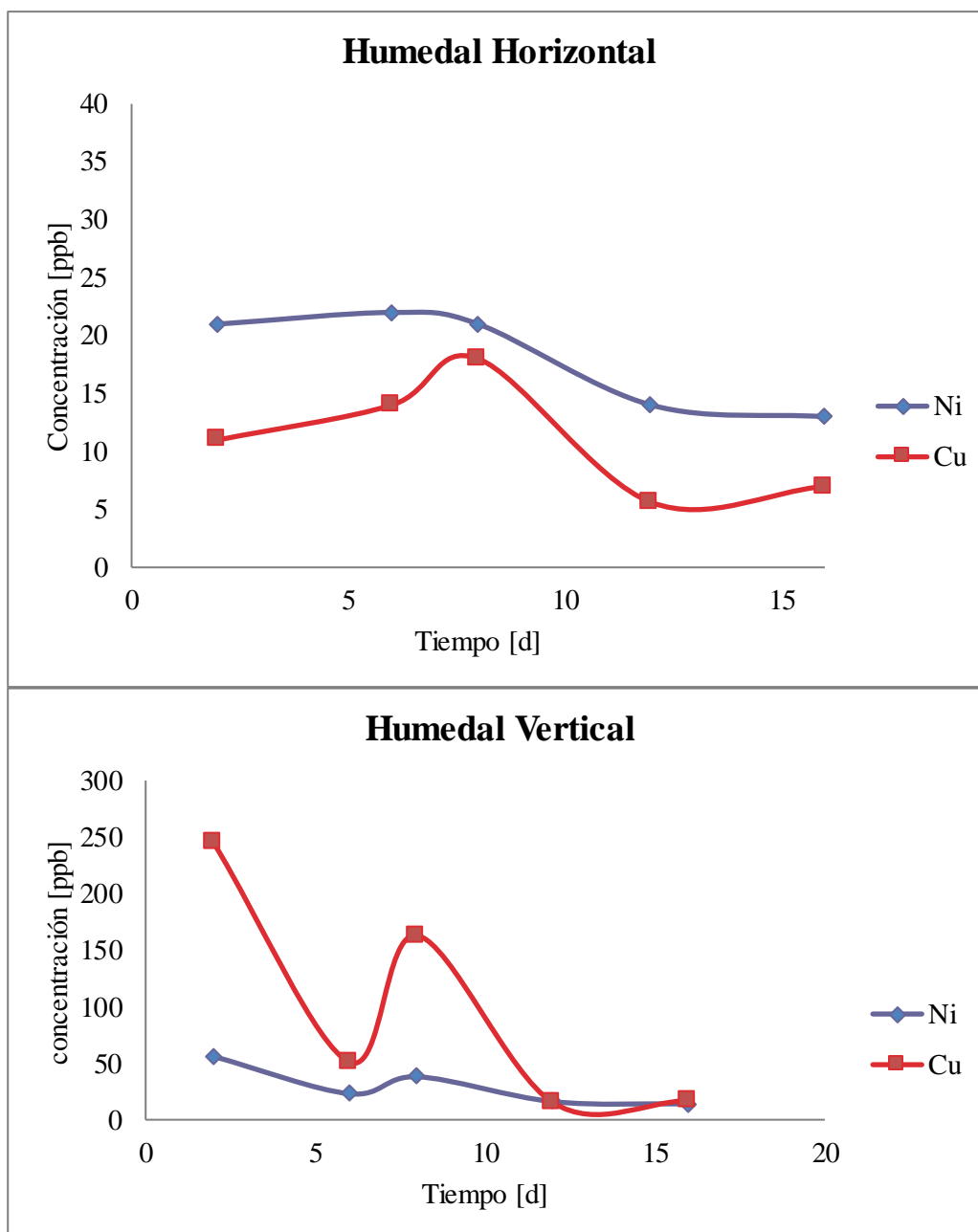


Figura C.2. Datos de los Metales Pesados (Níquel y Cobre) de los Humedales de la PP2 – Proyecto LIFE ECORKWASTE (Fuente: Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la UPC, 2017c)

Estos gráficos fueron proporcionados a través de un documento Excel y por lo tanto fue posible determinar la concentración exacta de cada contaminante, por medio de ellos. En las tablas a continuación se exponen dichas concentraciones.

*Tabla C.2. Datos de Metalaxil de los Humedales de la PP2 – Proyecto LIFE ECORKWASTE
(Fuente: Elaboración Propia, 2017)⁽¹⁾*

Día	Salida Humedal Horizontal [µg/l]	Salida Humedal Vertical [µg/l]
1	0,00	0,00
2	0,00	0,00
3	0,00	0,00
4	0,00	0,00
5	59,80	65,90
6	59,80	89,60
7	90,50	111,80
8	122,00	118,60
9	25,30	25,40
10	15,70	22,00
11	13,70	8,70
12	12,70	5,10
16	3,20	3,10

Nota (1): A partir de datos de Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la UPC, 2017c

Tabla C.3. Datos de los Metales Pesados (Níquel y Cobre) de los Humedales de la PP2 – Proyecto LIFE ECORKWASTE (Fuente: Elaboración Propia, 2017)⁽¹⁾

Cobre		
Día	Salida del Humedal Horizontal [µg/l]	Salida del Humedal Vertical [µg/l]
2	11,00	245,00
6	14,00	51,00
8	18,00	163,00
12	5,60	15,00
16	7,00	17,00
Níquel		
2	21,00	56,00
6	22,00	23,00
8	21,00	38,00
12	14,00	16,00
16	13,00	14,00

Nota (1): A partir de datos de Cátedra UNESCO de Sostenibilidad de la UPC, 2017c